Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М. И. КАЛИНИНА

А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков

РУКОВОДСТВО К ВЫПОЛНЕНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Ленинград
1975

Настоящее руководство представляет собой учебное пособие к курсу физической химии для студентов всех специальностей физико-металлургического факультета. В нем приведены основные теоретические положения и практические рекомендации по расчету термодинамических характеристик химических реакций. Большое место отведено изложению приближенных методов оценки термодинамических свойств химических соединений. Практическое использование расчетных методов широко иллюстрируется примерами из металлургической практики.

Андрей Георгиевич Морачевский,

Игорь Борисович Сладков

Руководство к выполнению термодинамических расчетов

Научный редактор *А. И. Бухбиндер*

Редактор *П. Ш. Каркаева*

Корректоры: *С. Д. Рутковская, Н. Н. Тарасова*

М-20286. Подписано к печати 11/IV-75 г. Формат бумаги $60\times90^1/_{16}$.
Объем 4,25 печ. л. Заказ 74. Тираж 1500. Цена 20 коп.

Лаборатория полиграфических машин Ленинградского ордена Ленина политехнического института имени М. И. Калинина
195251, Ленинград, Политехническая ул., 29

§ 1. Термодинамические характеристики химической реакции

Любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла. Количество тепла, которое выделяется или поглощается в ходе химической реакции при заданной температуре исходных веществ и продуктов реакции, называется тепловым эффектом.

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объеме, равен изменению внутренней энергии системы

$$Q_V = \Delta U.$$

Если химическая реакция протекает при постоянном давлении, ее тепловой эффект равен изменению энтальпии системы

$$Q_p = \Delta H.$$

Возможность самопроизвольного протекания реакции в заданных условиях определяется знаком изменения соответствующего термодинамического потенциала: для реакций, протекающих при постоянных объеме и температуре, — изохорного потенциала ΔF, а при постоянстве давления и температуры — изобарного потенциала ΔG.

При V и $T = \text{const}$: $\Delta F < 0$ — самопроизвольный процесс; $\Delta F = 0$ — состояние равновесия; $\Delta F > 0$ — несамопроизвольный процесс.

При p и $T = \text{const}$: $\Delta G < 0$ — самопроизвольный процесс; $\Delta G = 0$ — состояние равновесия; $\Delta G > 0$ несамопроизвольный процесс.

Изменение изохорного или изобарного потенциалов равно разности между соответствующим тепловым эффектом и изменением «связанной» энергии системы:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S;$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔS — изменение энтропии при химической реакции. По знаку изменения энтропии при реакции судят о ее на-

правлении, но рассматриваемая система в этом случае должна быть изолированной, т. е. должны быть постоянными ее объем и внутренняя энергия. Энтропия изолированной системы при протекании в ней самопроизвольных процессов увеличивается и становится максимальной при достижении равновесного состояния.

Запишем уравнение химической реакции в общем виде

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_i' A_i', \quad (1)$$

где A_i — химический символ участников реакции; ν_i — соответствующий стехиометрический коэффициент. Тогда изменение какой-либо из термодинамических характеристик при реакции может быть рассчитано с помощью уравнения общего типа

$$\Delta Y = \sum_i (\nu_i' Y_{A_i'}) - \sum_i (\nu_i Y_{A_i}),$$

где ΔY — изменение термодинамической функции при реакции; Y — мольное значение термодинамической функции для вещества, участвующего в реакции.

Более сокращенно последнее уравнение можно записать так:

$$\Delta Y = \sum (\nu Y)_{\text{кон}} - \sum (\nu Y)_{\text{нач}}, \quad (2)$$

где индексы: «кон» и «нач» определяют принадлежность участника реакции к продуктам или к исходным веществам.

По справочным данным о термодинамических свойствах индивидуальных веществ рассчитывают основные термодинамические характеристики (ΔH, ΔS и ΔG) реакции в стандартных условиях: температура 25° С (298, 15 К); давление 1 атм.

Для пересчета термодинамической функции с одной температуры на другую необходимо знать теплоемкости веществ, участвующих в реакции. Температурная зависимость теплового эффекта и изменения энтропии реакции определяются алгебраической суммой теплоемкостей, рассчитанной по уравнению (2),

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta c_p; \qquad \frac{d\Delta S}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T}.$$

Температурная зависимость изменения изобарного потенциала реакции имеет более сложный характер:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S;$$

причем ΔS представляет собой функцию температуры.

Каждая химическая реакция через некоторое время после ее начала приходит в равновесное состояние. В этом состоянии состав системы (концентрации или парциальные давления исходных веществ и продуктов) со временем не изменяется. Равновесное состояние химической реакции характеризуется константой равновесия. Наибольшее практическое значение имеют константы равновесия, выраженные через парциальные давления K_p или через концентрации K_c.

Для реакции (1) в соответствии с уравнением изотермы реакции

$$\Delta G_{\text{т}} = -RT \ln \left[\frac{p_{A_1'}^{\nu_1'} p_{A_2'}^{\nu_2'} \cdots}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \cdots} \right]_{\text{равн}} + RT \ln \left[\frac{p_{A_1'}^{\nu_1'} p_{A_2'}^{\nu_2'} \cdots}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \cdots} \right]_{\text{исх}}$$

или

$$\Delta G_{\text{т}} = -RT \ln K_p + RT \ln \left[\frac{p_{A_1'}^{\nu_1'} p_{A_2'}^{\nu_2'} \cdots}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \cdots} \right]_{\text{исх}}.$$

Если все вещества, участвующие в реакции (1) — исходные и конечные, находятся в стандартных состояниях, то в этом случае

$$\Delta G_{\text{т}} = \Delta G_{\text{т}}^0 = -RT \ln K_p, \quad (3)$$

где $\Delta G_T{}^0$ — стандартное изменение изобарного потенциала или, сокращенно, стандартный изобарный потенциал реакции.

Из уравнения (3)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{\text{т}}^0}{RT}.$$

Соответственно

$$\ln K_c = -\frac{\Delta F_{\text{т}}^0}{RT}.$$

В идеальных условиях константы K_p и K_c связаны между собой простыми соотношениями:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} \quad \text{и} \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta\nu},$$

где $\Delta\nu$ — изменение числа молей газообразных веществ в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции. Для реакции (1), если все вещества являются газообразными,

$$\Delta\nu^{\text{газ}} = \sum \nu_i' - \sum \nu_i.$$

В справочниках, как правило, приводятся данные, позволяющие рассчитывать термодинамические характеристики

реакции в изобарно-изотермических условиях ($p, T = \text{const}$). В некоторых случаях может возникнуть необходимость расчета термодинамики реакции в изохорно-изотермических условиях (например, синтез полупроводниковых соединений часто проводится в запаянных ампулах). В этом случае термодинамические функции ΔU и ΔF, характеризующие протекание реакции в условиях постоянства температуры и объема, могут быть вычислены из своих термодинамических аналогов ΔH и ΔG по формулам:

$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta\nu^{\text{газ}};$$
$$\Delta F = \Delta G - RT\Delta\nu^{\text{газ}},$$

где $\Delta\nu^{\text{газ}}$ — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов газообразных участников реакции.

Значение константы равновесия химической реакции позволяет рассчитать количественную сторону химического превращения, т. е. количество веществ, вступающих в реакцию и образующихся в ходе ее протекания. Обычно степень полноты реакции характеризуют степенью превращения одного из реагирующих веществ.

Степень превращения — это отношение количества вещества, вступившего в реакцию n', к исходному количеству этого вещества n_0

$$\eta = \frac{n'}{n_0}.$$

Как видно из этого определения, степень превращения является своеобразным коэффициентом полезного действия реакции. Если химическая реакция заключается в распаде какого-нибудь вещества, степень превращения обычно именуют степенью диссоциации.

Степень превращения зависит как от константы равновесия, так и от соотношения между исходными количествами реагентов. Конкретный вид связи между этими величинами определяется стехиометрией химической реакции.

§ 2. Расчет теплового эффекта реакции

Исходными данными для расчета теплового эффекта химической реакции служат теплоты образования веществ, участвующих в реакции. В справочниках приводятся теплоты образования химических соединений в стандартных условиях, обозначаемые через $\Delta H^0_{f,\,298}$ и используемые для расчета теплового эффекта химической реакции при 298 K по уравнению (2)

$$\Delta H^0_{298} = \left(\sum \nu\Delta H^0_{f,\,298}\right)_{\text{кон}} - \left(\sum \nu\Delta H^0_{f,\,298}\right)_{\text{нач}},$$

где ν — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Пересчет теплового эффекта реакции с температуры 298 K на любую другую температуру осуществляется по уравнению Кирхгофа, которое в интегральной форме имеет вид

$$\Delta H_{\text{т}}^0 = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta c_p dT,$$

где

$$\Delta c_p = \left(\sum \nu c_p\right)_{\text{кон}} - \left(\sum \nu c_p\right)_{\text{нач}};$$

Δc_p — алгебраическая сумма теплоемкостей для данной реакции.

Если внутри рассматриваемого температурного интервала один или несколько участников реакции испытывают фазовые превращения, температурный интервал разбивают на несколько частей

$$\Delta H_{\text{т}}^0 = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T_{\text{превр}}} \Delta c_p' dT \pm \Delta H_{\text{превр}} + \int_{T_{\text{превр}}}^{T} \Delta c_p'' dT.$$

В каждую алгебраическую сумму $\Delta c_p'$ и $\Delta c_p''$ входят теплоемкости тех фаз, которые устойчивы в данном температурном интервале. Теплота превращения $\Delta H_{\text{превр}}$ берется со своим или противоположным знаком в зависимости от принадлежности к продукту реакции или к исходному веществу.

Методы определения теплоты образования

Как известно, под теплотой образования соединения понимают тепловой эффект реакции образования этого соединения из свободных элементов в стандартных условиях, т. е. при давлении 1 атм и температуре 25° С. Отсюда следует, что теплота образования элемента в стандартных условиях равна нулю.

Теплоты образования определяются калориметрически, и данные о них содержатся в физико-химических справочниках. Если справочные данные для рассматриваемого соединения отсутствуют, то теплоту образования можно оценить с помощью одного из нижеприведенных методов.

Метод Беркенгейма. В основе метода лежит положение, что в одной и той же группе или в одном и том же ряду периодической системы теплота образования соединения равна среднему арифметическому из теплот образования аналогичных соединений элементов, соседних с данным в ряду или периоде таблицы Менделеева. Например, Mg стоит

между Na и Al в третьем периоде таблицы Менделеева, тогда

$$\Delta H^0_{f,\,298}(MgCl_2) = \frac{\Delta H^0_{f,\,298}(NaCl) + \Delta H^0_{f,\,298}(AlCl_3)}{2} =$$

$$= \frac{(-97{,}9) + (-53{,}7)}{2} = -75{,}8 \text{ ккал/моль.}$$

Экспериментальное значение теплоты образования хлористого магния составляет —75,5 ккал/моль.

Метод Лотье — Карапетьянца. В рядах подобных веществ теплоты образования изменяются по линейному закону. Например, если по оси абсцисс отложить теплоты образования галогенидов олова, а по оси ординат — соответствующие им теплоты образования галогенидов кремния, то полученные точки достаточно хорошо укладываются на прямую линию (рис. 1). Отсюда вытекает следующая методика определения теплоты образования. Предположим, нас интересует теплота образования газообразного четыреххлористого кремния. Пусть мы располагаем данными о теплотах образования газообразных SiF_4 и $SiBr_4$. Таким образом, имеем следующий ряд соединений $SiF_4 — SiCl_4 — SiBr_4$. Теперь необходимо отыскать второй ряд, ему подобный. Такими рядами могут быть:

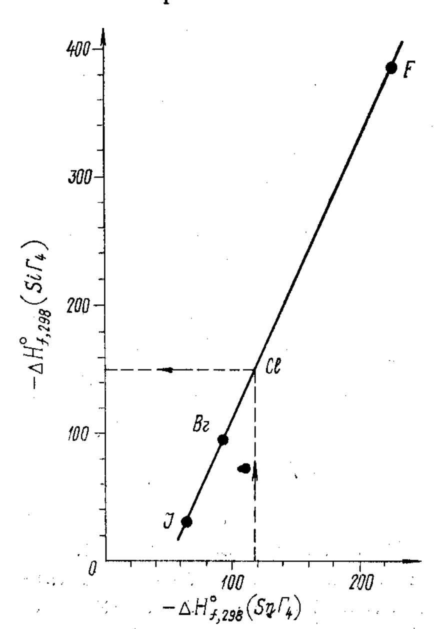


Рис. 1. Определение теплоты образования $SiCl_4^{газ}$ методом Лотье — Карапетьянца

$$CF_4 - CCl_4 - CBr_4; \quad GeF_4 - GeCl_4 - GeBr_4;$$

$$SnF_4 - SnCl_4 - SnBr_4.$$

Рассмотрим последний ряд. Строим график: по оси абсцисс откладываем теплоты образования галогенидов олова, а по оси ординат — соответствующие им теплоты образования галогенидов кремния (рис. 1). Через две точки, соответствующие теплотам образования фторидов и бромидов, проводим прямую линию. Еще лучше было бы привлечь данные и по

йодидам, тогда прямую можно было бы провести по трем точкам. Теперь из абсциссы, соответствующей теплоте образования $SnCl_4$, восстанавливаем перпендикуляр до пересечения с прямой и по ординате отсчитываем теплоту образования $SiCl_4$, получаем — 150 ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальным значением — 156,4 ккал/моль.

Расчет теплоты образования по энергиям связи. Синтез соединения из простых веществ можно отождествить с процессом последовательного перевода элементов в одноатомные газы и образования из них соединения. Первый этап связан с затратой энергии на разрыв связей, а второй — с выделением энергии образования новых связей.

Рассмотрим теплоту образования газообразного $SiCl_4$, т. е. тепловой эффект реакции

$$Si^{тв} + 2Cl_2^{газ} = SiCl_4^{газ} \quad \Delta H^0_{f,\,298}(SiCl_4^{газ}). \qquad (4)$$

С другой стороны, образование $SiCl_4$ можно было бы провести следующим путем:

а) атомизации кремния

$$Si^{тв} = Si^{газ} \quad \Delta H^0_{f,\,298}(Si^{газ}); \qquad (5)$$

б) атомизации хлора

$$1/2Cl_2^{газ} = Cl^{газ} \quad \Delta H^0_{f,\,298}(Cl^{газ}); \qquad (6)$$

в) образования $SiCl_4$ из атомов

$$Si^{газ} + 4Cl^{газ} = SiCl_4^{газ} \quad \Delta H^0 = -4E(Si - Cl).$$

Последний тепловой эффект равен энергии образования четырех связей Si — Cl; ей приписывается знак минус, поскольку энергия при этом выделяется (теряется системой).

Если уравнение (6) умножить на 4 и сложить последние три уравнения, то мы придем к исходному уравнению (4). Таким образом, по закону Гесса

$$\Delta H^0_{f,\,298}(SiCl_4^{газ}) = \Delta H^0_{f,\,298}(Si^{газ}) + 4\Delta H^0_{f,\,298}(Cl^{газ}) -$$

$$-4E(Si - Cl).$$

Энергия связи Si — Cl равна 97 ккал/моль, теплоты атомизации кремния и хлора соответственно равны:

$$\Delta H^0_{f,\,298}(Si^{газ}) = 112 \text{ ккал/моль;}$$

$$\Delta H^0_{f,\,298}(Cl^{газ}) = 29 \text{ ккал/моль.}$$

Таким образом, теплота образования хлорида кремния

$$\Delta H^0_{f,\,298}(SiCl_4^{газ}) = 112 + 4 \cdot 29 - 4 \cdot 97 = -160 \text{ ккал/моль.}$$

Экспериментальное значение

$$\Delta H^0_{f,298}(SiCl_4^{газ}) = -156,4 \text{ ккал/моль},$$

т. е. расхождение составляет 4%.

В общем случае образования любого соединения

$$\Delta H_{обр} = \sum_i n_i \Delta H^0_{f,298}(Э^{газ}) - \sum_i m_i E_i,$$

где E_i — энергия связей; $\Delta H^0_{f,298}(Э^{газ})$ — теплоты атомизации элементов; n_i — число атомов; m_i — число связей.

Теплоты атомизации элементов приводятся в справочниках. Иногда они именуются теплотами образования атомов, а иногда теплотами образования одноатомных газов из элементов.

Определение теплот фазовых переходов

Если справочные данные по теплотам агрегатных превращений отсутствуют, можно воспользоваться одним из нижеприведенных приближенных методов.

Правило Трутона. Интегрирование уравнения Клапейрона — Клаузиуса для процесса испарения в приближении постоянства теплоты испарения приводит к выражению

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{исп}}{RT} + C,$$

где p — давление насыщенного пара; C — постоянная интегрирования.

В точке кипения жидкости

$$T = T_{кип}; \quad p = 1 \text{ атм}; \quad \Delta H_{исп} = \Delta H_{кип}.$$

Следовательно,

$$C = \frac{\Delta H_{кип}}{RT_{кип}},$$

откуда

$$\frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} = \text{const} = K.$$

Эта формула известна в литературе под названием правила Трутона. Правило имеет приближенный характер, однако для очень многих жидкостей

$$K \simeq 21 \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}} \left(88 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{град}}\right).$$

Отклонения от правила Трутона обнаруживают жидкости с низкой температурой кипения, а также ассоциированные жидкости.

Для более точной оценки теплоты испарения по правилу Трутона рекомендуем нахождение величины K по химическому аналогу. Например, оценим теплоты испарения в точке кипения BJ_3 ($T_{кип} = 483$ К), если известно, что для его физико-химического аналога BBr_3 $\Delta H_{кип} = 7,3$ ккал/моль при $T_{кип} = 364$ К. Для BBr_3

$$\frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} = \frac{7300}{364} = 20,055.$$

Тогда для BJ_3

$$\Delta H_{кип} = 483 \cdot 20,055 = 9,7 \text{ ккал/моль}.$$

Экспериментальное значение теплоты испарения BJ_3 в точке кипения составляет 10,0 ккал/моль (расхождение 3%).

Указанная оценка становится еще более надежной, если она опирается на данные по теплоте испарения нескольких аналогов. Практически удобнее построить зависимость $\Delta H_{кип}$ от $T_{кип}$ для нескольких подобных веществ и из нее найти теплоту испарения исследуемого вещества. Для примера на рис. 2 построена зависимость $\Delta H_{кип}$ от $T_{кип}$ для нескольких галогенидов Si, Ge и Sn. Найденные из нее теплоты испарения $GeCl_4$ (7,5 ккал/моль) и $GeBr_4$ (9,9 ккал/моль) очень хорошо согласуются с экспериментальными величинами (соответственно 7,5 и 9,7 ккал/моль).

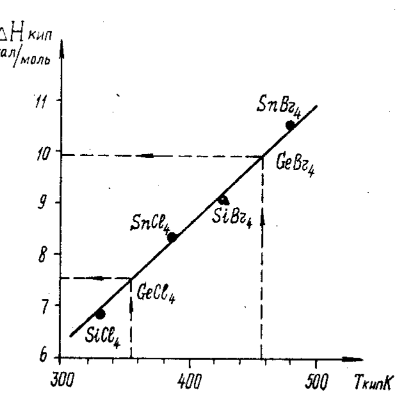


Рис. 2. Зависимость теплоты испарения в точке кипения от температуры кипения в ряду подобных веществ

Теплоты плавления тоже подчиняются сходному правилу, однако величина K остается постоянной только в пределах одного класса подобных веществ и меняется при переходе от органических веществ к неорганическим или от простых веществ к сложным. Для неорганических соединений можно принять

$$\frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} \simeq 6 \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}} \left(25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{град}}\right).$$

По абсолютной величине теплота плавления всегда значительно меньше теплоты испарения, а потому ошибка в ее определении мало сказывается на точности конечного результата определения теплового эффекта химической реакции.

Правило Гуггенгейма. Оценка теплоты испарения жидкости при любой температуре может быть произведена по правилу Гуггенгейма, согласно которому энтропии испарения подобных веществ при одинаковой приведенной температуре имеют одинаковое численное значение (приведенной температурой называют отношение заданной температуры к критической температуре вещества).

Из правила Гуггенгейма следует, что зависимость энтропии испарения от приведенной температуры для подобных веществ должна описываться одной и той же кривой. Отсюда для вещества, теплоту испарения которого нужно определить, подбирается несколько подобных веществ, теплота испарения которых заранее известна. Обычно значение теплоты испарения известно для температуры кипения. Тогда по закону Кирхгофа

$$\frac{d\Delta H_{исп}}{dT} = c_p^{п} - c_p^{ж}$$

рассчитываются температурная зависимость теплоты, а затем и энтропии испарения, поскольку

$$\Delta S_{исп} = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп}}.$$

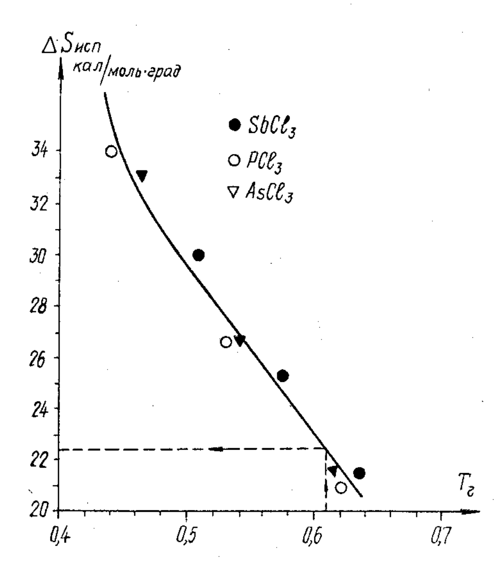


Рис. 3. Зависимость изменения энтропии при испарении от приведенной температуры в ряду подобных веществ

Далее, зная критическую температуру, вычисляют приведенные температуры и строят график

$$\Delta S_{исп} = f(T_r).$$

Для вещества, теплоту испарения которого необходимо найти, рассчитывают приведенную температуру, исходя из того значения температуры, при котором следует оценить $\Delta H_{исп}$. По графику $\Delta S_{исп} = f(T_r)$ для вычисленного значения T_r определяют $\Delta S_{исп}$, а затем пересчитывают ее на $\Delta H_{исп}$.

Например, определим теплоту испарения в точке кипения для $BiCl_3$. В качестве подобных веществ выбираем PCl_3, $AsCl_3$ и $SbCl_3$. Для этих веществ строим зависимость $\Delta S_{исп} = f(T_r)$ (рис. 3). Используя $T_{кип} = 714$ К и $T_{кр} = 1178$ К хлорида висмута, подсчитываем приведенную температуру этого вещества

$$T_r = \frac{714}{1178} = 0,606.$$

По графику на рис. 2 для этого значения приведенной температуры находим $\Delta S_{исп} = 22,5$ кал/моль·град. Отсюда теплота испарения в точке кипения $BiCl_3$

$$\Delta H_{исп} = 714 \cdot 22,5 = 16,08 \text{ ккал/моль}.$$

Экспериментальное значение равно 17,35 ккал/моль (расхождение 7,3%).

§ 3. Расчет изменения энтропии реакции

Изменение энтропии реакции при стандартных условиях подсчитывается как алгебраическая сумма абсолютных энтропий участников реакции

$$\Delta S^0_{298} = (\Sigma \nu S^0_{298})_{кон} - (\Sigma \nu S^0_{298})_{нач}.$$

Пересчет изменения энтропии с температуры 298 К на любую другую осуществляется по формуле

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta c_p}{T}\, dT.$$

При наличии фазовых переходов интервал интегрирования разбивается на отдельные участки

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T_{превр}} \frac{\Delta c_p' \, dT}{T} \pm \frac{\Delta H_{превр}}{T_{превр}} + \int_{T_{превр}}^{T} \frac{\Delta c_p'' dT}{T}.$$

Если справочные данные по энтропии веществ отсутствуют, то величину энтропии можно оценить по одному из следующих приближений.

Для твердых тел:

— по Веннеру энтропия твердых соединений линейно зависит от логарифма молекулярного веса

$$S = A \lg M + B,$$

где A и B — постоянные для однотипных веществ. Поэтому, имея значения энтропии двух веществ какой-либо группы соединений (например, окислов металлов), можно найти неизвестную энтропию других соединений этой группы;

— по Герцу для элементов, галоидных солей и сульфидов справедливо уравнение

$$S\sqrt[3]{c_p} = \text{const} = 4{,}9\, n,$$

где c_p — теплоемкость при 298 K, а n — число атомов в молекуле соединения.

Если для данного класса химических соединений отсутствует эмпирическая формула для оценки энтропии, то ее приближенно можно определить простым суммированием энтропий составляющих элементов. Например, для соединения Mo_3Si:

S(Mo) = 6,83 кал/моль · град; S(Si) = 4,50 кал/моль · град;

$S(Mo_3Si) = 3 \cdot 6{,}83 + 4{,}50 = 25{,}0$ кал/моль · град.

Экспериментальное значение энтропии Mo_3Si равно 25,4 кал/моль · град.

Для газов:

— для двухатомных газов значение энтропии может быть найдено по эмпирическому уравнению

$$S_{298} = 220{,}8 + 0{,}180\, M - 1005\, M^{-1},$$

где M — молекулярный вес;

— для многоатомных газов энтропии оцениваются по уравнению

$$S_{298} = 163 + 1{,}42\, M - 26{,}0 \cdot 10^{-4}\, M^2.$$

Для приближенного определения энтропии жидких веществ можно воспользоваться энтропией этих веществ в твердом или газообразном состоянии. Тогда

$$S^{ж} = S^{тв} + \Delta S_{пл};$$
$$S^{ж} = S^{газ} - \Delta S_{исп},$$

где $\Delta S_{пл}$ и $\Delta S_{исп}$ — изменение энтропии при плавлении и испарении.

Для веществ в любом фазовом состоянии энтропия может быть определена по методу Лотье — Карапетьянца. В рядах подобных веществ значения энтропии при стандартных условиях связаны простыми линейными соотношениями:

$$(S^0_{298})_I = A + B\,(S^0_{298})_{II};$$
$$(S^0_{298})_I = a + b\,(c^0_{p,\,298})_I, \qquad (7)$$

где индексы I и II относятся к рядам однотипных соединений; A, B, a и b — эмпирические постоянные для данных

рядов. Например, пусть необходимо определить $S^0_{298}(SiCl_4^{газ})$. Выберем ряд однотипных соединений

$$CCl_4 - SiCl_4 - GeCl_4.$$

Для того чтобы найти $S^0_{298}(SiCl_4^{газ})$, необходимо знать $c^0_{p,\,298}$ всех соединений, а также стандартные энтропии CCl_4 и $GeCl_4$. Тогда можно взять данные для двух веществ, составить два уравнения типа (7) и найти постоянные a и b. Более просто и наглядно определение $S^0_{298}(SiCl_4)$ можно

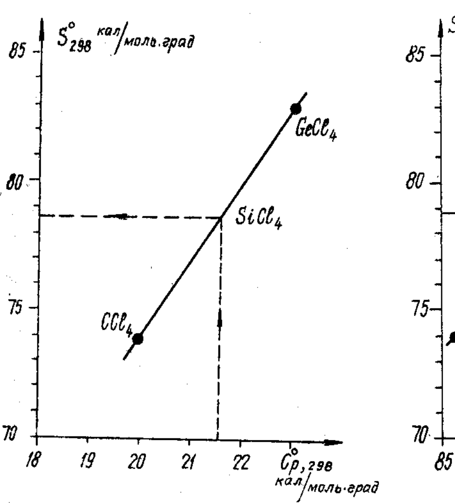


Рис. 4. Оценка энтропии $SiCl_4$ методом Лотье — Карапетьянца

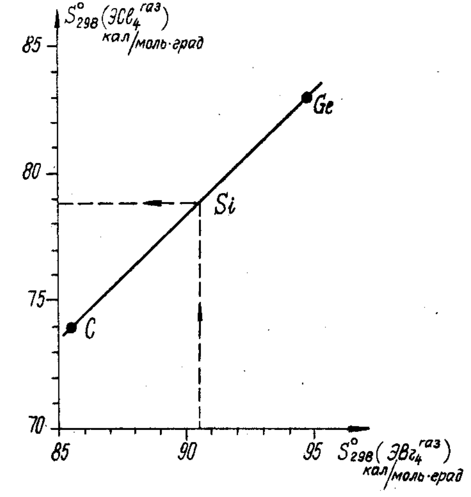


Рис. 5. Оценка энтропии $SiCl_4$ методом Лотье — Карапетьянца

провести графическим путем. Для этого строим график $S = f(c_p)$ в ряду соединений $CCl_4 - SiCl_4 - GeCl_4$, откладывая по оси абсцисс $c^0_{p,\,298}$, а по оси ординат соответствующие им S^0_{298} (рис. 4). Полученные точки соединяем прямой линией. Теперь восстанавливаем перпендикуляр из абсциссы, соответствующей $c^0_{p,\,298}(SiCl_4^{газ})$, до пересечения с прямой линией и на оси ординат находим $S^0_{298}(SiCl_4^{газ})$. Эту же величину можно определить и из рассмотрения изменения энтропии в рядах CCl_4—$SiCl_4$—$GeCl_4$ и CBr_4—$SiBr_4$—$GeBr_4$ (рис. 5). Графическая оценка $S^0_{298}(SiCl_4^{газ}$, кал/моль·град) по рис. 4 дает 78,7, а по рис. 5 — 78,8, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 79,1 кал/моль · град.

§ 4. Расчет константы равновесия химической реакции

Главной целью термодинамических расчетов является определение изменения изобарного потенциала химической реакции. По имеющимся в справочной литературе данным можно рассчитать стандартное изменение изобарного потенциала ΔG^0, относящееся к состоянию реакции, в котором парциальное давление каждого газообразного вещества равно 1 атм. Стандартное изменение изобарного потенциала позволяет определить главную характеристику химической реакции — константу химического равновесия по уравнению (3). Зная численное значение константы равновесия, можно рассчитать выход любого продукта реакции и оценить оптимальные условия для проведения реакции.

Кроме того, зная ΔG^0, можно произвести оценку термодинамической вероятности протекания реакции. Однако к такой оценке следует подходить с осторожностью. Абсолютно достоверной характеристикой возможности протекания химической реакции в данных условиях служит истинное изменение изобарного потенциала ΔG, связанное со стандартным изменением ΔG^0 уравнением изотермы химической реакции (стр. 5). В общем случае знак ΔG может не совпадать со знаком ΔG^0, а потому последний является лишь приближенным критерием возможности протекания реакции. Однако правильные выводы о термодинамической возможности реакции можно сделать и по знаку ΔG^0, если давления в рассматриваемой системе не слишком сильно отличаются от 1 атм, или абсолютное значение ΔG^0 достаточно велико (10 и более ккал или 40 и более кДж). Существуют различные методы расчета стандартного изменения изобарного потенциала реакции, из которых наиболее употребительными являются следующие.

Метод комбинирования химических равновесий

Сущность метода заключается в подборе двух или нескольких уравнений химических реакций с известными термодинамическими характеристиками, сложение которых могло бы дать уравнение исследуемой химической реакции.

Поскольку изобарный потенциал является функцией состояния системы, т. е. его изменение определяется только начальным состоянием (состояние исходных реагирующих веществ) и конечным состоянием (состояние продуктов реакции) системы и не зависит от пути перехода, численное значение ΔG^0 может быть определено как результат соответствующих алгебраических вычислений.

В качестве примера рассмотрим определение изменения изобарного потенциала реакции

$$SiCl_4^{газ} + 2H_2^{газ} = Si^{тв} + 4HCl^{газ} \quad \Delta G^0.$$

Уравнение этой реакции можно получить из следующих двух реакций:

$$Si^{тв} + 2Cl_2^{газ} = SiCl_4^{газ} \quad \Delta G_1;$$

$$H_2^{газ} + Cl_2^{газ} = 2HCl^{газ} \quad \Delta G_2.$$

Однако для этого первую реакцию следует домножить на —1, а вторую — на + 2 и после этого сложить. Соответственно ΔG^0 суммарной реакции:

$$\Delta G^0 = -\Delta G_1{}^0 + 2\Delta G_2{}^0.$$

При вычислении константы равновесия суммарной реакции по константам равновесия составляющих реакций необходимо помнить, что ΔG^0 связано с K_p логарифмической зависимостью, а потому умножение ΔG^0 соответствует возведению K_p в степень сомножителя. Тогда

$$K_p = \frac{K_{p,2}^2}{K_{p,1}}.$$

Энтропийный метод расчета

После того, как на основании постулата Планка были определены абсолютные значения энтропий и составлены сводки стандартных значений этой величины для многих веществ, возможен расчет ΔG^0 по стандартным теплотам образования и стандартным энтропиям веществ, участвующих в реакции. В основе расчета лежит известное термодинамическое уравнение

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0.$$

Исходными данными для расчета служат стандартные теплоты образования $\Delta H_{f,298}^0$ и стандартные энтропии веществ S_{298}^0.

На первом этапе определяют изменение энтальпии реакции при 298 К

$$\Delta H_{298}^0 = \left(\Sigma\nu\Delta H_{f,298}^0\right)_{кон} - \left(\Sigma\nu\Delta H_{f,298}^0\right)_{нач}$$

и изменение энтропии реакции при этой же температуре

$$\Delta S_{298}^0 = \left(\Sigma\nu S_{298}^0\right)_{кон} - \left(\Sigma\nu S_{298}^0\right)_{нач}.$$

2

В этих уравнениях ν — стехиометрические коэффициенты; $\Delta H^0_{f,298}$ и S^0_{298} — мольные значения соответствующих термодинамических функций. Полученные значения ΔH^0_{298} и ΔS^0_{298} пересчитывают на требуемую температуру с помощью алгебраической суммы теплоемкостей веществ, участвующих в химической реакции

$$\Delta c_p = (\Sigma \nu c_p)_{кон} - (\Sigma \nu c_p)_{нач},$$

по формулам:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta c_p dT;$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta c_p}{T}\, dT.$$

Если в исследуемом интервале температур участники реакции претерпевают фазовые превращения, то интервал интегрирования разбивается на отдельные участки:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T_{превр}} \Delta c_p' dT \pm \Delta H_{превр} + \int_{T_{превр}}^{T} \Delta c_p'' dT;$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T_{превр}} \frac{\Delta c_p'}{T}\, dT \pm \frac{\Delta H_{превр}}{T_{превр}} + \int_{T_{превр}}^{T} \frac{\Delta c_p''}{T}\, dT.$$

Теплота превращения берется со своим знаком, если она относится к продукту реакции, и с противоположным, если она относится к исходному веществу.

Расчет изобарного потенциала можно провести в трех приближениях.

В первом, самом грубом, приближении пренебрегают температурной зависимостью термодинамических функций, т. е. полагают $\Delta c_p = 0$. Тогда

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}.$$

При втором приближении полагают

$$\Delta c_p = \text{const} = \Delta c_{p,298}.$$

Тогда

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} + \Delta c_{p,298}\left(T - 298 - T\ln\frac{T}{298}\right).$$

Второе приближение энтропийного метода в литературе известно под названием приближения Улиха, который придал последней формуле вид

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - \Delta c_{p,298} T\left(\ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1\right)$$

и, обозначив сомножитель

$$f(T) = \ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1,$$

рассчитал его численное значение для разных температур.

Таблица 1

Функция Улиха $Tf(T) = T\left(\ln\frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1\right)$

T, К	$Tf(T)$	T, К	$Tf(T)$
300	0,00	1700	1557,48
400	15,69	1800	1734,45
500	56,65	1900	1916,97
600	117,74	2000	2104,76
700	195,58	2100	2297,55
800	287,76	2200	2495,10
900	392,46	2300	2697,20
1000	508,30	2400	2903,65
1100	634,16	2500	3114,27
1200	769,12	2600	3328,89
1300	912,42	2700	3547,35
1400	1063,43	2800	3769,52
1500	1221,58	2900	3995,27
1600	1386,40	3000	4224,46

Значения $f(T)$ и произведения $T\,f(T)$ сведены Улихом в табл. 1. Таким образом, расчет изобарного потенциала по методу Улиха ведется по формуле

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S_{298} - \Delta c_{p,298} T f(T).$$

При третьем, наиболее точном, приближении учитывают температурную зависимость термодинамических функций. В качестве примера рассмотрим расчет термодинамики реакции

$$SiCl_4^{газ} + 2H_2^{газ} = Si^{тв} + 4HCl^{газ} \qquad (8)$$

энтропийным способом для $T = 1000$ К.

Из справочников находим основные свойства веществ, участвующих в реакции (8) (табл. 2).

Таблица 2

Термодинамические характеристики реагентов

Вещество	$\Delta H^0_{f,298}$, ккал/моль	S^0_{298}, кал/(моль·град)	$c_p = \alpha + \beta T - \gamma' T^{-2}$ кал/моль·град			$c_{p,298}$, кал/(моль·град)
			α	$\beta \cdot 10^3$	$\gamma' \cdot 10^{-5}$	
$SiCl_4^{газ}$	−156,4	79,10	24,25	1,64	2,75	21,65
$H_2^{газ}$	0	31,21	6,62	0,81	—	7,06
$Si^{тв}$	0	4,50	5,66	0,73	1,04	4,71
$HCl^{газ}$	−22,1	44,62	6,70	0,84	—	6,95

Тепловой эффект реакции при 298 К

$$\Delta H^0_{298} = 4\Delta H^0_{f,298}(HCl^{газ}) - \Delta H^0_{f,298}(SiCl_4^{газ}) = 4(-22{,}1) - $$
$$- (-156{,}4) = 68{,}0 \text{ ккал}.$$

Изменение энтропии реакции при 298 К

$$\Delta S^0_{298} = 4S^0_{298}(HCl^{газ}) + S^0_{298}(Si^{тв}) - S^0_{298}(SiCl_4^{газ}) - 2S^0_{298}(H_2^{газ}) =$$
$$= 4 \cdot 44{,}62 + 4{,}50 - 79{,}10 - 2 \cdot 31{,}21 = 182{,}98 - 141{,}52 =$$
$$= 41{,}46 \text{ кал/град}.$$

Первое приближение. Полагаем $\Delta c_p = 0$, тогда

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298}; \quad \Delta S^0_T = \Delta S^0_{298}; \quad \Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298};$$
$$\Delta G^0_{1000} = 68\,000 - 1000 \cdot 41{,}46 = 26\,540 \text{ кал}.$$

Второе приближение. Для расчета во втором приближении необходимо подсчитать алгебраическую сумму теплоемкостей для температуры 298 К

$$\Delta c_{p,298} = 4{,}71 + 4 \cdot 6{,}95 - 21{,}65 - 2 \cdot 7{,}06 = 32{,}51 - 35{,}77 =$$
$$= -3{,}26 \text{ кал/моль·град}.$$

Тогда

$$\Delta H^0_{1000} = \Delta H^0_{298} + \Delta c_{p,298}(1000 - 298) = 68\,000 - 3{,}26 \cdot 702 =$$
$$= 65\,710 \text{ кал}; \quad \Delta S_{1000} = \Delta S^0_{298} + \Delta c_{p,298} \ln\frac{1000}{298} =$$
$$= 41{,}46 - 3{,}26 \ln\frac{1000}{298} = 41{,}46 - 3{,}95 = 37{,}51 \text{ кал/град}.$$

Таким образом, во втором приближении

$$\Delta G^0_{1000} = 65\,710 - 1000 \cdot 37{,}51 = 28\,200 \text{ кал}.$$

Третье приближение. Рассчитываем алгебраическую сумму теплоемкостей как функцию температуры, используя для каждого вещества соответствующий температурный ряд:

$$\Delta c_p = -5{,}03 + 0{,}83 \cdot 10^{-3}T + 1{,}71 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль·град}.$$

Тогда

$$\Delta H^0_{1000} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta c_p dT =$$
$$= 68\,000 + \int_{298}^{1000} (-5{,}03 + 0{,}83 \cdot 10^{-3}T + 1{,}71 \cdot 10^5 T^{-2}) = 65250 \text{ кал};$$
$$\Delta S^0_{1000} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{1000} \frac{\Delta c_p}{T} dT = \Delta S^0_{298} +$$
$$+ \int_{298}^{1000} \frac{-5{,}03 + 0{,}83 \cdot 10^{-3}T + 1{,}71 \cdot 10^5 T^{-2}}{T} dT = 36{,}82 \text{ кал/град}.$$

Следовательно,

$$\Delta G^0_{1000} = 65\,250 - 1000 \cdot 36{,}82 = 28\,430 \text{ кал}.$$

Итак, по мере уточнения значения ΔG^0_{1000} меняется следующим образом: в первом приближении равно 26 540 кал; во втором — 28 200 кал, а в третьем — 28 430 кал.

Метод Темкина и Шварцмана

Если в рассматриваемом интервале температур вещества, участвующие в реакции, не испытывают фазовых переходов, расчет энтропийным методом значительно ускоряют, используя специальные вспомогательные таблицы, составленные Темкиным и Шварцманом.

В формуле для изменения изобарного потенциала реакции

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta c_p dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

последние два слагаемых можно объединить в одно, используя формулу интегрирования по частям. Как известно,

$$\int d(u \cdot v) = \int (udv + vdu)$$

или

$$u \cdot v = \int udv + \int vdu.$$

Если положить

$$u = \int \frac{\Delta c_p dT}{T} \text{ и } v = T,$$

то

$$uv = T \int \frac{\Delta c_p dT}{T};$$

$$\int u dv = \iint \frac{\Delta c_p dT}{T} dT;$$

$$\int v du = \int T \frac{\Delta c_p dT}{T} = \int \Delta c_p dT.$$

Таким образом,

$$T \int \frac{\Delta c_p dT}{T} = \iint \frac{\Delta c_p dT}{T} dT + \int \Delta c_p dT.$$

Тогда

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta c_p dT -$$

$$- \int_{298}^{T} \frac{dT}{T} \int_{298}^{T} \Delta c_p dT - \int_{298}^{T} \Delta c_p dT$$

и, следовательно, третий и пятый члены в правой части уравнения сокращаются.

Разделив все члены на T, будем иметь

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - \int_{298}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298}^{T} \Delta c_p dT.$$

Как видно, последний член правой части уравнения дает поправку к результатам приближенного расчета. Введем обозначение

$$M_n = \int_{298}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298}^{T} T^n dT.$$

Тогда при $n = 0$

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1,$$

а при $n \neq 0$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}.$$

Величины M_n для вычисления термодинамических функций по методу Темкина и Шварцмана

$$M_0 = \ln \frac{T}{298{,}15} + \frac{298{,}15}{T} - 1$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298{,}15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298{,}15^n}{n} \quad (\text{при } n \neq 0)$$

T	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$	$M_3 \cdot 10^{-9}$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	0,00144
500	0,1133	0,0407	0,1490	0,0916	0,00553
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	0,01246
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	0,02257
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	0,03630
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	0,05411
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	0,07647
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	0,10388
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	0,13681
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	0,17577
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835	0,22124
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	0,27373
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	0,33373
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824	0,40174
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915	0,47830
1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998	0,56379
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072	0,65882
2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140	0,76386
2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203	0,87940
2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260	1,00594
2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314	1,14399
2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363	1,29404
2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408	1,45660
2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505	1,63440
2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490	1,82120
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527	2,02343
3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562	2,24182

Если теплоемкости веществ, участвующих в реакции, выражены с помощью интерполяционных формул

$$c_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

или

$$c_p = \alpha + \beta T + \gamma' T^{-2},$$

то

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta\alpha + M_1 \Delta\beta + M_2 \Delta\gamma + M_{-2} \Delta\gamma'),$$

где $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ и $\Delta\gamma'$ — алгебраические суммы коэффициентов в температурном ряду теплоемкости.

Величины M_0, M_1, M_2, M_{-2} для различных температур рассчитаны Темкиным и Шварцманом и сведены в табл. 3.

Приведем пример расчета по методу Темкина и Шварцмана. Используя данные предыдущего примера, рассчитаем ΔG^0_{1000} для реакции (8).

По Темкину и Шварцману

$$\frac{\Delta G^0_{1000}}{1000} = \frac{\Delta H^0_{298}}{1000} - \Delta S^0_{298} - (M_0\Delta\alpha + M_1\Delta\beta + M_2\Delta\gamma + M_{-2}\Delta\gamma').$$

Для $T = 1000$ К

$$M_0 = 0{,}5088; \quad M_1 = 0{,}2463 \cdot 10^3; \quad M_{-2} = 0{,}2783 \cdot 10^{-5}.$$

Для рассматриваемой реакции

$$\Delta\alpha = -5{,}03; \quad \Delta\beta = 0{,}83 \cdot 10^{-3}; \quad \Delta\gamma' = 1{,}71 \cdot 10^5.$$

Следовательно,

$$\frac{\Delta G^0_{1000}}{1000} = \frac{68\,000}{1000} - 41{,}46 - [0{,}5088\,(-5{,}03) + 0{,}2463 \cdot 0{,}83 +$$

$$+ 0{,}2783 \cdot 1{,}71] = 68 - 41{,}46 - (-2{,}56 + 0{,}20 + 0{,}47) = 28{,}43;$$

$$\Delta G^0_{1000} = 28\,430 \text{ кал.}$$

Расчет по спектроскопическим данным

Из постулата Планка при нуле градусов по шкале Кельвина $S_0{}^0 = 0$. Это означает, что при абсолютном нуле $G_0{}^0 = H_0{}^0$, следовательно, появляется возможность рассчитывать абсолютные значения термодинамических функций.

В самом деле,

$$G^0_T = H^0_T - TS^0_T,$$

но

$$H^0_T = H_0{}^0 + \int_0^T c_p dT;$$

$$S^0_T = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT.$$

Значит,

$$G^0_T = H_0{}^0 + \int_0^T c_p dT - T\int_0^T \frac{c_p}{T} dT.$$

Таким образом, и энтальпия вещества, и его изобарный потенциал являются однозначными функциями теплоемкости.

В последние 30 лет спектроскопические исследования веществ в газообразном состоянии обеспечили возможность наиболее точного определения их теплоемкости и изменения этой величины с температурой. Это позволило рассчитать термодинамические функции и составить таблицы их значений для многих веществ.

С помощью методов статистической термодинамики, основываясь на спектроскопических данных, можно непосредственно рассчитать теплоемкость вещества, его энтропию и приведенные значения термодинамических функций: приведенную энтальпию $H^*_T = \frac{H^0_T - H_0{}^0}{T}$ и приведенное значение изобарного потенциала

$$\Phi^*_T = -\frac{G^0_T - H_0{}^0}{T};$$

отсюда

$$G^0_T = H_0{}^0 - T\Phi^*_T.$$

Соответственно

$$\Delta G^0_T = \Delta H_0{}^0 - T\Delta\Phi^*_T, \tag{9}$$

а так как

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0_T}{RT},$$

то

$$\ln K_p = \frac{\Delta\Phi^*_T}{R} - \frac{\Delta H_0{}^0}{RT}.$$

Величины $\Delta\Phi_T{}^*$ и $\Delta H_0{}^0$ для химической реакции подсчитываются по общему правилу: суммируются значения термодинамической функции для продуктов и вычитается сумма значений функции для исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Тепловой эффект реакции при абсолютном нуле $\Delta H_0{}^0$ определяется либо из спектроскопических данных, либо из термохимических данных для любой температуры с помощью уравнения Кирхгофа

$$\Delta H_0{}^0 = \Delta H^0_T - \int_0^T \Delta c_p dT.$$

Поскольку для большинства веществ известны энтальпии при 298 К, чаще всего исходят из теплового эффекта при

этой же температуре. Кроме того, температурный интеграл легко рассчитывается из значений $H_T{}^0 - H_0{}^0$, приводимых в таблицах спектроскопических данных. Таким образом,

$$\Delta H_0{}^0 = \Delta H^0_{298} - \Delta(H^0_{298} - H_0{}^0).$$

Значения $H_0{}^0$ вычислены для важнейших газов и приводятся вместе со значениями $\Phi_T{}^*$ в таблицах. Что касается конденсированных фаз, то для них расчет $\Delta H_0{}^0$ может вызвать затруднения, которых можно избежать, если в расчет ввести вместо функции $\Phi_T{}^*$ функцию $\Phi_T{}^{**}$, причем

$$\Phi^{**}_T = -\frac{G^0_T - H^0_{298}}{T}.$$

Значения первого приведенного изобарного потенциала $\Phi_T{}^*$ численно определяют статистическим методом непосредственно из молекулярных параметров, значение же второго приведенного потенциала вычисляют с помощью первого из соотношения

$$\Phi^{**}_T = \Phi^*_T + \frac{H^0_{298} - H_0{}^0}{T}.$$

При использовании в расчете второго приведенного потенциала отпадает необходимость в использовании $\Delta H_0{}^0$ и вместо него в расчет вводится тепловой эффект при 298 K ΔH^0_{298}, который легко определяется из табличных данных. Расчет изменения изобарного потенциала и константы равновесия химической реакции ведется по формулам:

$$\Delta G^0_T = -T\Delta\Phi^{**}_T + \Delta H^0_{298};$$

$$\ln K_p = \frac{1}{R}\left(\Delta\Phi^{**}_T - \frac{\Delta H^0_{298}}{T}\right).$$

При наличии табличных значений $\Phi_T{}^*$ и $\Phi_T{}^{**}$ для веществ, участвующих в реакции, расчет $\Delta G_T{}^0$ таким способом очень удобен, ибо осуществляется простыми алгебраическими действиями (сложение или вычитание) и не требует применения интегрирования. К сожалению, таблицы термодинамических данных, рассчитанных из спектроскопических величин, не охватывают всех веществ и зачастую разбросаны в многочисленных источниках, что затрудняет применение этого метода.

Приведем пример расчета по спектроскопическим данным для реакции (8). Расчет стандартного изменения изобарного

потенциала по формуле (9) требует знания первого приведенного потенциала для каждого участника реакции

$$SiCl_4^{газ} + 2H_2^{газ} = Si^{тв} + 4HCl^{газ}.$$

Кроме того, для расчета теплового эффекта реакции при абсолютном нуле $\Delta H_0{}^0$ необходимо знать тепловой эффект при 298 K ΔH^0_{298} и значения функции $H^0_{298} - H_0{}^0$ для каждого участка реакции. Из справочника по термодинамическим свойствам, рассчитанным по спектроскопическим данным, отыскиваем необходимые сведения:

Вещество	Φ^*_{1000}, кал/моль·град	$H^0_{298} - H_0{}^0$, кал/моль
$H_2^{газ}$	32,73	2019
$SiCl_4^{газ}$	86,32	4633
$Si^{тв}$	6,52	770
$HCl^{газ}$	46,15	2065

Величину ΔH^0_{298} рассматриваемой реакции заимствуем из предыдущего примера ($\Delta H^0_{298} = 68000$ кал). Как и в предыдущих примерах, будем вести расчет при 1000 K.

Учитывая стехиометрию реакции, производим расчет $\Delta\Phi^0_{1000}$ и $\Delta(H^0_{298} - H_0{}^0)$:

$$\Delta\Phi^*_{1000} = 6{,}52 + 4\cdot 46{,}15 - 86{,}32 - 2\cdot 32{,}73 = 191{,}12 - 151{,}78 = 39{,}34 \text{ кал/град};$$

$$\Delta H_0{}^0 = 68\,000 - [770 + 4\cdot 2065 - 4633 - 2\cdot 2019] = 67\,770 \text{ кал}.$$

Отсюда

$$\Delta G^0_{1000} = -39{,}34\cdot 1000 + 67\,770 = 28\,430 \text{ кал}.$$

§ 5. Оценка термодинамической возможности протекания реакции

Для типичных условий протекания химической реакции ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$) термодинамическая возможность протекания реакции определяется знаком изменения изобарного потенциала реакции ΔG. Используя данные, приводимые в справочниках по термодинамическим свойствам веществ, можно рассчитать стандартное изменение изобарного потенциала реакции ΔG^0 (для условий, в которых парциальное

давление любого газообразного участника реакции равно 1 атм). Возникает вопрос, в какой мере стандартное изменение изобарного потенциала реакции ΔG^0 может служить критерием для определения термодинамической возможности протекания реакции?

Анализ уравнения изотермы химической реакции (стр. 5) показывает, что знак ΔG^0 будет совпадать со знаком ΔG в двух случаях:

1) парциальные давления газообразных участников реакции мало отличаются от давления в 1 атм;

2) ΔG^0 велико по абсолютному значению (практически больше 10 ккал).

В остальных случаях к оценке возможности протекания реакции по знаку ΔG^0 необходимо подходить с осторожностью и по возможности определять знак истинного изменения изобарного потенциала.

Пример. Будет ли окисляться серебро при температуре 25° С в среде с парциальным давлением кислорода 10^{-5} атм, если стандартное изменение изобарного потенциала реакции

$$4Ag + O_2 = 2Ag_2O$$

при этой температуре составляет

$$\Delta G^0_{298} = -5{,}3 \text{ ккал?}$$

Согласно уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G_T = \Delta G^0_T + RT \ln \frac{1}{p_{O_2}}.$$

Для наших условий

$$\Delta G_{298} = -5300 - 4{,}575 \cdot T \lg p_{O_2}$$

или

$$\Delta G_{298} = -5300 - 4{,}575 \cdot 298\,(-5).$$

Следовательно,

$$\Delta G_{298} = -5300 + 6820 = +1520 \text{ кал}$$

и окисление серебра термодинамически невозможно.

§ 6. Расчет характеристик полноты протекания реакции

Анализ любого химического процесса заключается не только в установлении направления протекания реакции в заданных условиях, но и в выявлении степени ее завершенности. Термодинамической характеристикой, определяющей степень полноты реакции, глубину превращения исходных веществ в продукты, является константа равновесия химической реакции. Знание этой характеристики позволяет рассчитать величину (степень превращения), непосредственно связанную с количеством вещества, вступившего в химическую реакцию или образовавшегося в ходе ее протекания. В случае распада одного вещества эту величину часто называют степенью диссоциации.

Расчет степени диссоциации химического соединения

Рассмотрим расчет степени диссоциации на примере реакции термического разложения тетрайодида кремния

$$SiJ_4^{газ} = Si^{тв} + 2J_2^{газ}.$$

Определим степень диссоциации при температуре 1500 К и давлении 0,1 атм, если при этих условиях константа равновесия $K_p = 1$. Константа равновесия рассматриваемой реакции

$$K_p = \frac{p^2_{J_2}}{p_{SiJ_4}}.$$

Перейдем к числу молей

$$K_p = P \frac{n^2_{J_2}}{n_{SiJ_4} \Sigma n}.$$

Если в реакцию вступает n' молей тетрайодида, а исходное число молей равно n_0, то

$$n_{J_2} = 2n'; \quad n_{SiJ_4} = n_0 - n';$$

$$\Sigma n = n_0 - n' + 2n' = n_0 + n'.$$

Тогда

$$K_p = P \frac{(2n')^2}{(n_0 - n')(n_0 + n')}.$$

Вынесем n_0 за скобку и обозначим степень диссоциации через

$$\alpha = \frac{n'}{n_0}.$$

Тогда

$$K_p = P \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

или

$$K_p = P \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}.$$

Отсюда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}}.$$

Для условий протекания нашей реакции

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{4\cdot 0{,}1+1}} = 0{,}845;$$

$$\alpha = 84{,}5\%.$$

Расчет степени превращения

Сначала рассмотрим расчет степени превращения для простого процесса, включающего только одну химическую реакцию. Определим степень превращения трибромида бора по реакции

$$BBr_3^{газ} + 3/2\, H_2^{газ} = B^{тв} + 3HBr^{газ}.$$

Условия проведения реакции: температура 1000 К, концентрация трибромида бора в смеси с водородом — 1 мол · %, давление 1 атм. Константа равновесия реакции при температуре 1000 К равна 0,01.

Константа равновесия рассматриваемой реакции

$$K_p = \frac{p^3_{HBr}}{p_{BBr_3} p^{3/2}_{H_2}}.$$

Перейдем к числу молей

$$K_p = P^{1/2}\frac{N^3_{HBr}}{N_{BBr_3}N^{3/2}_{H_2}} = P^{1/2}\frac{n^3_{HBr}}{n_{BBr_3}n^{3/2}_{H_2}(\Sigma n)^{1/2}}.$$

Поскольку общее давление P равно 1 атм, в дальнейшем его можно не учитывать. Если исходное число молей BBr_3 равно $n_{0,1}$, число молей BBr_3, вступивших в реакцию, — n', а исходное число молей водорода — $n_{0,2}$, то равновесные числа молей будут:

$$n_{HBr} = 3n';\quad n_{BBr_3} = n_{0,1} - n';$$

$$n_{H_2} = n_{0,2} - 3/2n';$$

$$\Sigma n = 3n' + n_{0,1} - n' + n_{0,2} - \frac{3}{2}n'.$$

Так как исходная газовая смесь является сильно разбавленной ($N_{BBr_3} = 0{,}01$), то

$$n_{0,2} \gg n_{0,1} \text{ и } n'.$$

Поэтому

$$n_{H_2} \simeq n_{0,2};\quad \Sigma n \simeq n_{0,2}.$$

Таким образом,

$$K_p = \frac{27(n')^3}{(n_{0,1} - n')(n_{0,2})^2}.$$

Вынесем $n_{0,1}$ за скобку

$$K_p = \frac{27(n')^3}{n_{0,1}(1 - n'/n_{0,1})\, n^2_{0,2}}.$$

Тогда, учитывая, что

$$n'/n_{0,1} = \eta,$$

где η — степень превращения BBr_3, получаем

$$K_p = \frac{27\eta^3}{(1-\eta)(n_{0,2}/n_{0,1})^2}$$

или

$$K_p = \frac{27\eta^3 N^2_{BBr_3}}{1-\eta}.$$

Отсюда получаем следующее уравнение для расчета степени превращения:

$$1 - \eta = \frac{27N^2_{BBr_3}}{K_p}\eta^3.$$

Это уравнение проще всего решить графически, обозначив

$$1 - \eta = y_1;\quad \frac{27N^2_{BBr_3}}{K_p}\eta^3 = y_2$$

и определив пересечение этих кривых.

Для условий проведения нашей реакции

$$\frac{27N^2_{BBr_3}}{K_p} = \frac{27\cdot(10^{-2})^2}{0{,}01} = 0{,}27.$$

Таким образом, степень превращения найдется из совместного решения уравнений:

$$1 - \eta = y_1;\quad 0{,}27\eta^3 = y_2.$$

Из графика на рис. 6 находим $\eta = 84{,}3\%$.

Теперь рассмотрим пример расчета степени превращения для более сложного процесса, включающего несколько химических реакций. Процесс получения кремния восстановлением тетрахлорида кремния водородом характеризуется одновременным протеканием двух реакций:

$$SiCl_4^{газ} + 2H_2^{газ} = Si^{тв} + 4HCl^{газ};$$

$$SiCl_4^{газ} + Si^{тв} = 2SiCl_2^{газ}.$$

Для того чтобы найти степень превращения тетрахлорида кремния в кремний, необходимо записать константы равновесия этих реакций, выразить их через степень превращения и решить совместно систему из двух уравнений.

Определим степень превращения тетрахлорида кремния в кремний при температуре 1500 K, если константы равновесия указанных реакций соответственно равны: $K_1 = 0{,}204$, $K_2 = 0{,}135$, давление — 1 атм, а исходная концентрация тетрахлорида в смеси с водородом — 2 мол·%.

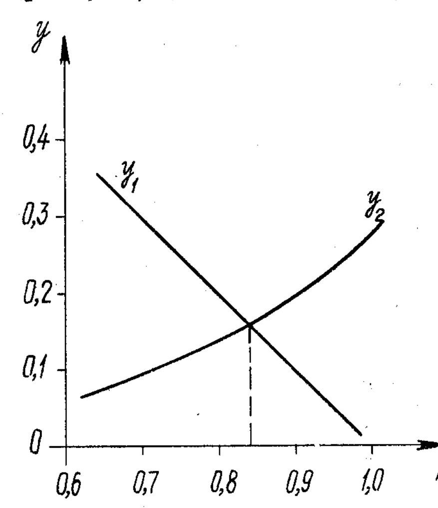


Рис. 6. Определение степени превращения бромида бора в бор

Запишем константы равновесия рассматриваемых реакций:

$$K_1 = \frac{p_{HCl}^4}{p_{SiCl_4} p_{H_2}^2};$$

$$K_2 = \frac{p_{SiCl_2}^2}{p_{SiCl_4}}.$$

Перейдем от парциальных давлений к числу молей:

$$K_1 = P \frac{n_{HCl}^4}{n_{SiCl_4} n_{H_2}^2 \Sigma n};$$

$$K_2 = P \frac{n_{SiCl_2}^2}{n_{SiCl_4} \Sigma n};$$

причем по условию $P = 1$ атм.

Если обозначить исходные числа молей тетрахлорида кремния и водорода через $n_{0,1}$ и $n_{0,2}$, число молей $SiCl_4$, вступающих в первую реакцию, через x, а во вторую через y, то равновесные числа молей будут:

$$n_{HCl} = 4x; \quad n_{SiCl_4} = n_{0,1} - x - y;$$

$$n_{SiCl_2} = 2y; \quad n_{H_2} = n_{0,2} - 2x;$$

$$\Sigma n = n_{0,1} - x - y + n_{0,2} - 2x + 2y =$$

$$= n_{0,1} + n_{0,2} - 3x + y.$$

Так как по условию задачи исходная газовая смесь является разбавленной, то

$$n_{0,2} \gg n_{0,1}, \quad x \text{ и } y.$$

Поэтому

$$n_{H_2} \simeq n_{0,2}; \quad \Sigma n \simeq n_{0,2}$$

и тогда

$$K_1 = \frac{256x^4}{(n_{0,1} - x - y)\, n_{0,2}^3};$$

$$K_2 = \frac{4y^2}{(n_{0,1} - x - y)\, n_{0,2}}.$$

Вынося $n_{0,1}$ за скобку и учитывая, что

$$x/n_{0,1} = \eta_1,$$

где η_1 — степень превращения $SiCl_4$ в кремний;

$$y/n_{0,1} = \eta_2,$$

где η_2 — степень превращения $SiCl_4$ в дихлорид кремния, получаем:

$$K_1 = \frac{256\eta_1^4}{(1 - \eta_1 - \eta_2)\,(n_{0,2}/n_{0,1})^3};$$

$$K_2 = \frac{4\eta_2^2}{(1 - \eta_1 - \eta_2)\, n_{0,2}/n_{0,1}}.$$

Так как

$$\frac{n_{0,2}}{n_{0,1}} \simeq \frac{1}{N_{SiCl_4}} = \frac{1}{N},$$

то

$$K_1 = \frac{256\eta_1^4}{1 - \eta_1 - \eta_2} N^3;$$

$$K_2 = \frac{4\eta_2^2}{1 - \eta_1 - \eta_2} N.$$

Решаем совместно полученную систему уравнений. Поделив первое уравнение на второе, выразим η_2 через η_1

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{256\eta_1^4}{4\eta_2^2} N^2.$$

Отсюда

$$\eta_2 = 8N \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}\, \eta_1^2.$$

Подставляем в первое уравнение

$$K_1 \left(1 - \eta_1 - 8N \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}\, \eta_1^2\right) = 256 N^3 \eta_1^4$$

и преобразовываем

$$1 - \eta_1 = 256 \frac{N^3}{K_1} \eta_1^4 + 8N \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}\, \eta_1^2.$$

Уравнение удобно решать графически, обозначив

$$1-\eta_1=z_1;$$

$$256\frac{N^3}{K_1}\eta_1^4+8N\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}\eta_1^2=z_2.$$

Для условия нашей задачи:

$$256\frac{N^3}{K_1}=256\frac{(2\cdot 10^{-2})^3}{0{,}204}=0{,}010;$$

$$8N\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}=8\cdot 0{,}02\frac{0{,}135}{0{,}204}=0{,}132.$$

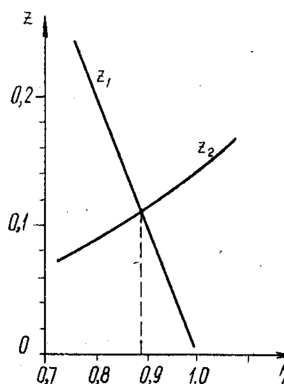


Рис. 7. Определение степени превращения тетрахлорида кремния в кремний

Графическое решение системы уравнений

$$1-\eta_1=z_1;$$

$$0{,}010\eta_1^4+0{,}132\eta_1^2=z_2$$

приводит (рис. 7) к значению $\eta_1 = 89\%$.

§ 7. Расчет теплоемкости

Для расчета температурной зависимости любой термодинамической функции (теплового эффекта, изменения энтропии, изменения изобарного потенциала) необходимо иметь данные о теплоемкостях веществ, участвующих в реакции. Наиболее надежные данные по теплоемкости дают калориметрические измерения. Справочные данные по теплоемкости задаются в виде температурных рядов. В последнее время наиболее широко используется уравнение, предложенное Майером и Келли,

$$c_p=\alpha+\beta T+\gamma' T^{-2}.$$

Это уравнение хорошо передает температурную зависимость теплоемкости в широком интервале температур: при высоких температурах третье слагаемое очень мало и зависимость приобретает линейный характер, при низких температурах это слагаемое вносит существенный вклад в величину теплоемкости и обеспечивает криволинейный характер зависимости теплоемкости от температуры.

Довольно часто используется уравнение типа

$$c_p=\alpha+\beta T+\gamma T^2.$$

Однако при высоких температурах оно приводит к большей кривизне температурной зависимости теплоемкости, чем это следует из экспериментальных данных. Кроме того, при использовании этого уравнения часто оказывается, что третий член уравнения γT^2 имеет отрицательный знак, т. е. при некоторой температуре теплоемкость проходит через максимум, что не имеет физического смысла.

Если справочные данные по теплоемкости отсутствуют, то теплоемкости рассчитываются одним из следующих методов. При наличии сведений о теплоемкости в ряду подобных веществ теплоемкости оцениваются по методу Лотье — Карапетьянца (аналогично тому, как это было рассмотрено для теплоты образования и энтропии) или по методу химического подобия.

Метод химического подобия

Для расчета температурной зависимости теплоемкости по методу химического подобия пользуются температурной зависимостью теплоемкости для вещества, химически подобного рассматриваемому. Примерами таких химически подобных веществ служат:

CCl_4 и $SiCl_4$, $SiCl_4$ и $SiBr_4$, HCl и HBr.

Предположим, нужно найти теплоемкость вещества A в виде температурного ряда

$$c_p(A)=\alpha_A+\beta_A T+\gamma_A T^{-2},$$

и нам известен такой ряд для вещества B, химически подобного веществу A,

$$c_p(B)=\alpha_B+\beta_B T+\gamma_B T^{-2},$$

сокращенно эти ряды можно записать в виде

$$c_p=\Sigma\lambda T^n,$$

где λ — это α, β, γ. Тогда

$$c_p(A)=\Sigma\lambda_A T^n;$$

$$c_p(B)=\Sigma\lambda_B T^n.$$

При некоторых температурах T_A и T_B:

$$c_p(A)=c_p(B);$$

$$c_p(A)-c_p(B)=0;$$

$$\Sigma\left(\lambda_A T_A^n-\lambda_B T_B^n\right)=0.$$

Выноса температуру T_A за скобку, получаем

$$\Sigma T_A^n (\lambda_A - \lambda_B T_B^n / T_A^n) = 0,$$

откуда

$$\lambda_A = \lambda_B (T_B / T_A)^n.$$

Это означает, что $\alpha_A = \alpha_B$, так как $n=0$; $\beta_A = \beta_B \frac{T_B}{T_A}$, так как $n=1$; $\gamma_A = \gamma_B \left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{-2}$, так как $n=-2$.

Как видно, для искомого вещества A надо знать хотя бы одно значение теплоемкости при какой-либо температуре. Тогда, зная $c_p(A)$ при T_A из известного температурного ряда для вещества B, находим T_B, при которой $c_p(B) = c_p(A)$. Подсчитываем коэффициент подобия $T_0 = T_B/T_A$ и определяем неизвестные коэффициенты:

$$\alpha_A = \alpha_B; \quad \beta_A = \beta_B T_0; \quad \gamma_A = \gamma_B T_0^{-2}.$$

В качестве примера рассмотрим определение теплоемкости газообразного $SiCl_4$ методом химического подобия. Выбираем подобное вещество, например $SnCl_4$. Теплоемкость газообразного $SnCl_4$ описывается следующим температурным рядом:

$$c_p = 25{,}57 + 0{,}20 \cdot 10^{-3} T - 1{,}87 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Известно, что теплоемкость газообразного $SiCl_4$ при температуре 300 К:

$$c_p(SiCl_4) = 21{,}67 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Найдем температуру, при которой

$$c_p(SiCl_4) = c_p(SnCl_4).$$

Для этого в уравнение теплоемкости $SnCl_4$ подставляем значение 21, 67 и, решая уравнение, получаем

$$T_{SnCl_4} = 218 \text{ К}.$$

Коэффициент подобия

$$T_0 = \frac{T_{SnCl_4}}{T_{SiCl_4}} = \frac{218}{300} = 0{,}712.$$

Следовательно,

$$\alpha_{SiCl_4} = \alpha_{SnCl_4} = 25{,}57;$$

$$\beta_{SiCl_4} = \beta_{SnCl_4} T_0 = 0{,}20 \cdot 0{,}712 = 0{,}14 \cdot 10^{-3};$$

$$\gamma_{SiCl_4} = \gamma_{SnCl_4} T_0^{-2} = 187 \cdot (0{,}712)^{-2} = 2{,}62 \cdot 10^5.$$

Таким образом, теплоемкость газообразного $SiCl_4$ описывается следующим уравнением:

$$c_p = 25{,}57 + 0{,}14 \cdot 10^{-3} T - 2{,}62 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (10)$$

Как видно из приведенной ниже табл. 4, расхождение с экспериментальными значениями не превышает 5%.

Таблица 4

Расчет теплоемкости $SiCl_4$ по методу химического подобия

Температура, К	Теплоемкость, кал/моль·град		Расхождение, %
	расчет по формуле (10)	экспериментальн. значения	
300	22,70	21,67	4,3
500	24,59	24,02	2,4
1000	25,45	25,34	0,4

Теплоемкость жидкостей

Теория теплоемкости жидкости разработана значительно хуже, чем теория теплоемкостей газов и твердых тел, и в настоящее время нет простых и точных количественных методов определения этой величины для жидкого состояния вещества. При отсутствии экспериментальных данных теплоемкости жидкости оцениваются по методу атомных инкрементов, согласно которому

$$c_p = \sum_i c_{p,i} n_i,$$

где $c_{p,i}$ — атомная составляющая (инкремент) теплоемкости элемента; n_i — число атомов данного элемента в молекуле соединения.

Атомные инкременты теплоемкости приводятся в справочной литературе [4] или вычисляются из экспериментальных значений теплоемкости химических соединений.

Пример. Оценить теплоемкость жидкого тетрайодида олова $SnCl_4$, если известны теплоемкости следующих жидких галогенидов:

$$SiCl_4 — 34{,}7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$SnCl_4 — 39{,}5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$SiJ_4 — 35{,}1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а также атомный инкремент теплоемкости кремния, равный 5,80 кал/г·атом·град. Поскольку

$$c_p(SiJ_4) = c_p(Si) + 4c_p(J),$$

то

$$4c_p(J) = c_p(SiJ_4) - c_p(Si) = 35{,}1 - 5{,}8 = \\ = 29{,}3 \text{ кал/г·атом·град.}$$

Так как

$$c_p(SnCl_4) = c_p(Sn) + 4c_p(Cl)$$

и

$$c_p(SiCl_4) = c_p(Si) + 4c_p(Cl),$$

то

$$c_p(Sn) - c_p(Si) = 39{,}5 - 34{,}7 = 4{,}8,$$

откуда

$$c_p(Sn) = c_p(Si) + 4{,}8 = 5{,}8 + 4{,}8 = 10{,}6 \text{ кал/г·атом·град.}$$

Таким образом,

$$c_p(SnJ_4) = 10{,}6 + 29{,}3 = 39{,}9 \text{ кал/моль·град.}$$

Экспериментальное значение теплоемкости жидкого SnJ_4 составляет 40,1 кал/моль·град.

Расчет теплоемкости твердых и газообразных веществ методами квантовой теории

В классической статистической физике установлен закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы, согласно которому на каждую степень свободы поступательного или вращательного движения в среднем приходится кинетическая энергия, равная в расчете на одну частицу $^1/_2 kT$, в расчете на один моль вещества $^1/_2 RT$. Поскольку энергия гармонического осциллятора складывается из кинетической и потенциальной энергии, причем в среднем они равны между собой, то средняя энергия колеблющейся частицы в два раза больше, чем энергия частицы, совершающей поступательное или вращательное движение. Таким образом, на одну степень свободы колебательного движения по классической статистике приходится энергия, равная RT.

Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы позволяет легко рассчитать теплоемкость системы частиц, совершающих определенное движение. Рассмотрим определение теплоемкости идеального газа. Молекулы идеального газа участвуют в поступательном и вращательном движении. Поскольку теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы поступательного или вращательного движения, равна:

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{2} RT\right)_V = \frac{1}{2} R,$$

то теплоемкость идеального газа будет

$$c_V = 1/2Ri,$$

где i — число степеней свободы молекулы.

Таким образом, для одноатомного идеального газа

$$i = i_{\text{поступ}} = 3; \quad c_V = \frac{3}{2} R.$$

Для двухатомного идеального газа

$$i_{\text{поступ}} = 3; \quad i_{\text{вращ}} = 2; \quad i = 3 + 2 = 5; \quad c_V = \frac{5}{2} R.$$

Для трех- и многоатомного идеального газа необходимо учитывать конфигурацию молекулы. Для линейных молекул

$$i = i_{\text{поступ}} + i_{\text{вращ}} = 3 + 2 = 5; \quad c_V = \frac{5}{2} R.$$

Для нелинейных молекул

$$i = i_{\text{поступ}} + i_{\text{вращ}} = 3 + 3 = 6; \quad c_V = \frac{6}{2} R.$$

Применение закона о равномерном распределении энергии к твердым кристаллическим веществам позволяет теоретически вывести закон Дюлонга и Пти, установленный экспериментально для теплоемкости металлов при комнатной температуре. Рассматривая узлы кристаллической решетки твердого тела как трехмерные гармонические осцилляторы и учитывая, что энергия одномерного осциллятора в среднем равна kT (в расчете на одну частицу) или RT (в расчете на один грамм-атом вещества), получаем: один грамм-атом твердого вещества обладает энергией $3RT$. Соответственно теплоемкость твердого тела

$$c_V = 3R = 6 \text{ кал/моль·град (25 Дж/моль·град).}$$

Классическая теория теплоемкости хорошо описывает теплоемкости одноатомных реальных газов и многих простых кристаллических тел при комнатной температуре. В остальных случаях она вступает в резкое противоречие с опытом, устанавливающим наличие температурной зависимости теплоемкости. Это обусловлено неприменимостью законов классической физики к описанию явлений атомного масштаба, которые подчиняются особым, квантовым закономерностям.

Квантовый закон распределения энергии по степеням свободы

В основе квантовой теории лежит представление об испускании и поглощении энергии отдельными неделимыми порциями — квантами. В соответствии с этим энергетический

спектр каждого вида движения есть набор отдельных, дискретных энергетических уровней. Переход микрочастицы с одного уровня на другой происходит при поглощении или испускании кванта энергии. В случае поступательного или вращательного движения расстояние между отдельными энергетическими уровнями настолько мало, что спектр этих видов движения для не слишком низких температур можно считать практически непрерывным. Следовательно, квантовое рассмотрение поступательного и вращательного движений совпадает с классическим и для этих движений сохраняется закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Расхождение между классической и квантовой теориями наблюдается только при рассмотрении колебательного движения, для которого закон о равномерном распределении теряет свою силу.

Для того чтобы вывести квантовый закон распределения энергии по колебательным степеням свободы, рассмотрим систему, состоящую из N осцилляторов, среди которых распределено N_0 квантов, каждый из которых несет энергию $h\nu$. Полная энергия нашей системы

$$E = N_0 h\nu. \tag{11}$$

Энергия по осцилляторам распределена так, что одни из них обладают энергией $h\nu$, другие — энергией $2h\nu$, третьи — энергией $3h\nu$ и т. д. Наша задача — найти энергию, приходящуюся на частоту ν, т. е. энергию осциллятора, колеблющегося с частотой ν.

В равновесном состоянии распределение квантов по осцилляторам должно удовлетворять формуле Больцмана

$$S = k \ln W, \tag{12}$$

где W — термодинамическая вероятность системы, равная числу возможных микросостояний системы. В нашем случае микросостояние системы — это определенное распределение квантов по осцилляторам. Общее число возможных микросостояний равно числу способов, которыми N_0 квантов можно разместить по N осцилляторам.

Задача о нахождении числа способов, которыми N_0 квантов можно разместить среди N осцилляторов, эквивалентна задаче размещения N_0 точек по N клеткам, разделенным перегородками. Число возможных микросостояний равно числу способов размещения точек по ячейкам, причем микросостояние меняется, если меняется число точек в какой-либо ячейке. Каким образом можно изменить количество точек в ячейке? Это можно осуществить с помощью перестановки (обмена местами) любых двух элементов системы. В нашей системе,

состоящей из точек и перегородок (рис. 8), возможны следующие перестановки:

а) перестановка точек;
б) перестановка перегородок;
в) перестановка точки и перегородки.

Поскольку перегородок на единицу меньше, чем клеток, то общее число перестановок всех элементов (и точек, и перегородок) равно $(N_0 + N - 1)!$ Но перестановка самих точек или перегородок не изменяет микросостояния системы, поэтому их надо исключить из общего числа перестановок. Поскольку число перестановок точек равно $N_0!$, а число перестановок перегородок равно $(N-1)!$, то число перестановок, изменяющих микросостояние системы, равно $\frac{(N_0 + N - 1)!}{N_0!\,(N-1)!}$.

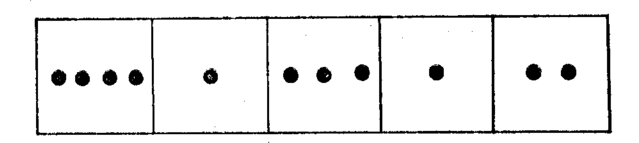


Рис. 8. Подсчет числа микросостояний системы из N_0 квантов, распределенных между N осцилляторами

Таким образом, число микросостояний системы из N_0 квантов и N осцилляторов

$$W = \frac{(N_0 + N - 1)!}{N_0!\,(N-1)!} \simeq \frac{(N_0 + N)!}{N_0!\,N!},$$

так как

$$N_0 \text{ и } N \gg 1.$$

Подставляя полученное выражение в формулу для энтропии (12) и используя формулу Стирлинга

$$\ln x! = x \ln (x - 1),$$

которая для больших x трансформируется в

$$\ln x! = x \ln x,$$

получаем

$$\frac{S}{k} = (N_0 + N) \ln (N_0 + N) - N_0 \ln N_0 - N \ln N.$$

Из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики

$$TdS = dE + pdV$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}.$$

Энергия нашей системы дается уравнением (11), подстановка которого в последнюю формулу приводит к выражению

$$\frac{1}{h\nu}\left(\frac{\partial S}{\partial N_0}\right)_V = \frac{1}{T}.$$

Но

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_0}\right)_V = k \ln \frac{N_0 + N}{N_0} = k \ln\left(1 + \frac{N}{N_0}\right).$$

Следовательно,

$$\frac{k}{h\nu} \ln\left(1 + \frac{N}{N_0}\right) = \frac{1}{T},$$

откуда

$$\ln\left(1 + \frac{N}{N_0}\right) = \frac{h\nu}{kT}$$

или

$$1 + \frac{N}{N_0} = e^{\frac{h\nu}{kT}},$$

или

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Последняя формула показывает, сколько квантов энергии приходится на один осциллятор. Поскольку каждый квант несет энергию $h\nu$, то энергия осциллятора с частотой ν

$$\varepsilon = \frac{N_0}{N} h\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad (13)$$

Полученное выражение является математическим выражением квантового закона распределения энергии по колебательным степеням свободы.

Теория теплоемкости Эйнштейна

С появлением квантовых представлений Эйнштейн (1907 г.) сразу же предложил рассматривать твердое тело как совокупность трехмерных осцилляторов, колеблющихся с одной и той же частотой ν. Используя выражение для энергии

одного осциллятора (13), для теплоемкости одной колебательной степени свободы, получаем

$$c_V = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V = \frac{h\nu e^{\frac{h\nu}{kT}} \frac{h\nu}{k} \cdot \frac{1}{T^2}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}.$$

Умножим и разделим это выражение на постоянную Больцмана

$$c_V = k \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}.$$

Учитывая, что теплоемкость трехмерного осциллятора будет в три раза больше, и ведя расчет на один грамм-атом твердого тела (число осцилляторов равно числу Авогадро), получим

$$c_V = 3N_A k \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}.$$

Так как $N_A k = R$, то

$$c_V = 3R \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \qquad (14)$$

Если обозначить $h\nu/kT = x$, то последнюю формулу можно представить в более компактном виде:

$$c_V = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \qquad (15)$$

Уравнения (14) и (15) называются уравнениями Эйнштейна.

Проведем анализ уравнения Эйнштейна для разных температурных областей. Рассмотрим область высоких температур, в которой значение аргумента x мало. Тогда, разлагая e^x в ряд по степеням x и ограничиваясь вследствие малости x двумя первыми членами

$$e^x \simeq 1 + x,$$

получим

$$c_V = 3R \frac{x^2 (1 + x)}{(1 + x - 1)^2}$$

или

$$c_V = 3R(1 + x).$$

Но x — малая величина, следовательно, $c_V \simeq 3R$. Таким образом, в области высоких температур формула Эйнштейна переходит в классическую формулу для теплоемкости твердого тела.

Рассмотрим теперь область низких температур: $T \to 0$; $x \to \infty$. Тогда в формуле

$$c_V = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$e^x \to \infty$ и по сравнению с ней можно пренебречь единицей в знаменателе. Получаем

$$c_V = 3R \frac{x^2 e^x}{e^{2x}} = 3Rx^2 e^{-x}.$$

Экспоненциальный множитель оказывается доминирующим, вследствие чего при низких температурах c_V убывает с температурой по экспоненте

$$c_V \sim e^{-x} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Раскрыв неопределенность по правилу Лопиталя

$$\lim_{x \to \infty} 3Rx^2 e^{-x} = 3R \lim_{x \to \infty} \frac{2x}{e^x} = 3R \lim_{x \to \infty} \frac{2}{e^x},$$

получим

$$\lim_{T \to 0} c_V = 0,$$

что хорошо совпадает с экспериментальными данными по теплоемкости при низких температурах.

Величина $\theta = h\nu/kT$ носит название характеристической температуры. В самом деле ее размерность

$$[\theta] = \frac{[h][\nu]}{[k]} = \frac{\text{эрг} \cdot \text{с} \cdot 1/\text{с}}{\text{эрг/град}} = 1 \text{ град}.$$

Вводя характеристическую температуру в уравнение Эйнштейна, получаем

$$c_V = 3R \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}.$$

Отсюда видно, что теплоемкость есть однозначная функция переменной θ/T:

$$c_V = f\left(\frac{\theta}{T}\right).$$

Эта функция носит название функции Планка — Эйнштейна.

Согласно модели Эйнштейна каждый атом вещества рассматривается как гармонический осциллятор, совершающий колебания независимо от колебаний других атомов. Если говорить о кристалле, то его спектр колебаний атомов согласно модели Эйнштейна имеет вид, представленный на рис. 9. Здесь по оси абсцисс отложена частота колебаний, а по оси ординат — функция распределения колебаний по частотам, т. е. число колебаний, приходящихся на интервал частот от ν до $\nu + d\nu$. Такое допущение более справедливо для газов, нежели для твердых тел, поскольку взаимодействие атомов

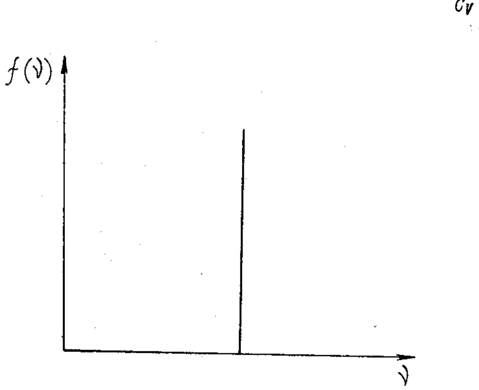


Рис. 9. Спектр колебаний по Эйнштейну

Рис. 10. Температурная зависимость теплоемкости кристалла:
1 — теория Эйнштейна; 2 — эксперимент

кристалла приводит к тому, что атомы колеблются с самыми разнообразными частотами. Поэтому теория теплоемкости Эйнштейна дает лучшие результаты в применении к газам.

В случае кристаллов эта теория хорошо описывает факт резкого уменьшения теплоемкости при низких температурах, но ход этого спада оказывается отличным от экспериментального (рис. 10). По теории Эйнштейна спад имеет экспоненциальный характер, опыт же дает зависимость, пропорциональную T^3. Что касается высоких температур, то здесь теория Эйнштейна дает хорошее совпадение с опытом, и расчет теплоемкости твердых тел при температурах, от комнатной и выше, можно вести по этой теории.

Расчет теплоемкости газов

Энергия газовой молекулы складывается из энергий поступательного, вращательного и колебательного движений

$$E = E_{\text{поступ}} + E_{\text{вращ}} + E_{\text{колеб}}.$$

Соответственно теплоемкость газа есть сумма теплоемкостей указанных движений

$$c_V = c_V^{\text{поступ}} + c_V^{\text{вращ}} + c_V^{\text{колеб}}.$$

Если рассчитать спектр энергии поступательного движения по уравнениям квантовой механики, то окажется, что расстояние между двумя соседними уровнями настолько мало, что им можно пренебречь. Следовательно, и классическая, и квантовая физика в случае поступательного движения приводят к одному и тому же результату: спектр энергии поступательного движения непрерывен, и справедлив закон равномерного распределения энергии по степеням свободы. Следовательно, для любой молекулы

$$c_V^{\text{поступ}} = \frac{i_{\text{поступ}}}{2} R = \frac{3}{2} R.$$

Поступательное движение и поступательная теплоемкость оказываются единственными, где классическая и квантовая теории совпадают. В случае вращательного движения квантованием энергетического спектра пренебрегать уже нельзя. Соответственно величина вращательной теплоемкости будет зависеть от температуры. Однако расстояние между вращательными уровнями невелико и уже при сравнительно невысоких температурах (несколько десятков градусов по Кельвину) они начнут участвовать в поглощении энергии. Поэтому для не слишком низких температур, при которых энергия теплового движения значительно больше расстояния между двумя соседними вращательными уровнями, спектр энергии вращательного движения можно считать непрерывным, и для расчета вращательной теплоемкости применяют простую классическую теорию

$$c_V^{\text{вращ}} = \frac{i_{\text{вращ}}}{2} R.$$

Следовательно, для линейных молекул

$$c_V^{\text{вращ}} = \frac{2}{2} R,$$

а для нелинейных

$$c_V^{\text{вращ}} = \frac{3}{2} R.$$

Таким образом, для практических расчетов теплоемкости, которые ведутся в интервале температур от комнатной и выше, температурной зависимостью вращательной теплоемкости можно пренебречь. Следует, однако, иметь в виду, что при очень низких температурах квантование вращательной

энергии приводит к уменьшению величины вращательной теплоемкости по мере уменьшения температуры, происходит как бы «замораживание» вращательных степеней свободы, выключение их из процесса поглощения тепла.

Расчет колебательной составляющей теплоемкости ведется по уравнению Эйнштейна

$$c_V^{\text{колеб}} = R \sum_1^m \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} = \sum_1^m c_\varepsilon\left(\frac{\theta}{T}\right), \qquad (16)$$

где $c_\varepsilon\ (\theta/T)$ — функция Планка — Эйнштейна; m — число колебательных степеней свободы.

Значения функции Планка — Эйнштейна приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Значения функции Планка — Эйнштейна

$\frac{\theta}{T}$	c_ε, $\frac{\text{кал}}{\text{моль·град}}$	$\frac{\theta}{T}$	c_ε, $\frac{\text{кал}}{\text{моль·град}}$	$\frac{\theta}{T}$	c_ε, $\frac{\text{кал}}{\text{моль·град}}$
0	1,986	1,45	1,673	3,70	0,707
0,10	1,983	1,50	1,659	3,80	0,672
0,15	1,981	1,55	1,633	3,90	0,637
0,20	1,979	1,60	1,612	4,00	0,604
0,25	1,976	1,65	1,592	4,20	0,542
0,30	1,974	1,70	1,570	4,40	0,484
0,35	1,967	1,75	1,549	4,60	0,431
0,40	1,960	1,80	1,527	4,80	0,383
0,45	1,952	1,85	1,505	5,00	0,339
0,50	1,945	1,90	1,483	5,20	0,300
0,55	1,938	1,95	1,461	5,40	0,262
0,60	1,928	2,00	1,439	5,60	0,232
0,65	1,918	2,10	1,393	5,80	0,204
0,70	1,908	2,20	1,348	6,00	0,178
0,75	1,896	2,30	1,302	6,40	0,136
0,80	1,884	2,40	1,256	6,80	0,103
0,85	1,871	2,50	1,210	7,20	0,077
0,90	1,858	2,60	1,164	7,60	0,057
0,95	1,844	2,70	1,119	8,00	0,0427
1,00	1,829	2,80	1,074	8,40	0,032
1,05	1,814	2,90	1,030	8,80	0,023
1,10	1,798	3,00	0,986	9,20	0,017
1,15	1,782	3,10	0,943	9,60	0,012
1,20	1,765	3,20	0,901	10,00	0,009
1,25	1,747	3,30	0,860	11	0,004
1,30	1,729	3,40	0,820	12	0,0017
1,35	1,711	3,50	0,781	13	0,0007
1,40	1,692	3,60	0,744		

Число колебательных степеней свободы можно определить следующим образом. Если молекула состоит из n атомов, то она имеет $3n$ степеней свободы (каждый атом обладает тремя степенями свободы и все они сохраняются в молекуле). Из общего числа $3n$ степеней свободы на долю поступательного движения приходится 3 степени свободы, а на долю вращательного движения: 2 — для линейных молекул и 3 — для нелинейных молекул. Следовательно, число колебательных степеней свободы

$$m = \begin{cases} 3n - 5 \text{ — линейные молекулы;} \\ 3n - 6 \text{ — нелинейные молекулы.} \end{cases}$$

В общем случае каждой колебательной степени свободы соответствует своя собственная частота колебаний и, следовательно, своя характеристическая температура. Однако в некоторых молекулах могут совершаться несколько колебаний с одной и той же частотой. В таком случае говорят о вырождении колебаний, а число колебаний с одинаковой частотой называют кратностью вырождения. Вырождение колебаний характерно для симметричных молекул. В этом случае слагаемые в выражении для колебательной теплоемкости (16) входят с множителем, численно равным кратности вырождения.

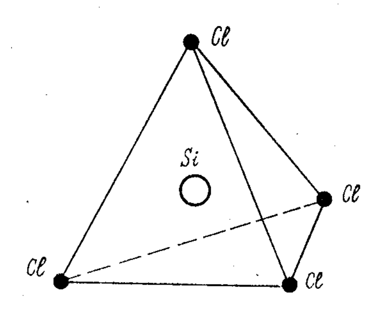


Рис. 11. Молекула тетрахлорида кремния

Произведем подсчет числа колебательных степеней свободы на примере молекулы газообразного четыреххлористого кремния, имеющей форму тетраэдра (рис. 11). Общее число степеней свободы этой молекулы

$$i = 3n = 3 \cdot 5 = 15.$$

Число колебательных степеней свободы

$$m = 3n - 6 = 9.$$

Оказывается, из этих 9 колебаний одно невырожденное, одно двукратно вырожденное и два трехкратно вырожденных.

Частоты колебаний молекул находятся из инфракрасных спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния молекул. Данные о частотах колебаний можно найти в справочной литературе.

Следует отметить, что в справочниках приводятся не частоты колебаний, а волновые числа (хотя последние именуются частотами колебаний). Волновое число есть обратная величина длины волны $\bar{\nu} = 1/\lambda$. Учитывая связь между длиной волны, частотой колебаний и скоростью их распространения (скорость света), получаем:

$$\lambda = \frac{C}{\nu}; \quad \nu = \frac{C}{\nu}; \quad \nu = C\bar{\nu}.$$

Принимая для скорости света значение $3 \cdot 10^{10}$ см/с, получаем следующую формулу для расчета характеристической температуры колебания с волновым числом $\bar{\nu}$:

$$\theta = 1{,}413\bar{\nu},$$

если волновое число выражено в обратных сантиметрах. Переход от c_V к c_p для газов осуществляется по уравнению Майера

$$c_p = c_V + R.$$

Пример. Рассчитать теплоемкость газообразного тетрахлорида кремния $SiCl_4$ при 1000 К по теории Эйнштейна.

Суммарная изохорная теплоемкость газа складывается из теплоемкостей поступательного, вращательного и колебательного движений

$$c_V = c_V^{\text{поступ}} + c_V^{\text{вращ}} + c_V^{\text{колеб}};$$

причем

$$c_V^{\text{поступ}} = \frac{3}{2} R; \quad c_V^{\text{вращ}} = \frac{3}{2} R$$

(молекула $SiCl_4$ относится к типу нелинейных молекул и обладает тремя степенями свободы вращательного движения).

По теории Эйнштейна

$$c_V^{\text{колеб}} = \sum_1^6 c_\varepsilon\left(\frac{\theta}{T}\right),$$

где 6 — число колебательных степеней свободы молекулы $SiCl_4$.

Из справочной литературы [6] находим характеристики колебательного движения молекулы $SiCl_4$ — волновые числа, см$^{-1}$:

$$\bar{\nu}_1 = 424; \quad \bar{\nu}_2 = 150\,(2); \quad \bar{\nu}_3 = 621\,(3), \quad \bar{\nu}_4 = 221\,(3).$$

Цифры в скобках указывают кратность вырождения. Таким образом, колебательное движение молекулы $SiCl_4$

описывается четырьмя характеристическими температурами. Соответственно:

$$c_V^{\text{колеб}} = c_\varepsilon\left(\frac{\theta_1}{T}\right) + 2c_\varepsilon\left(\frac{\theta_2}{T}\right) + 3c_\varepsilon\left(\frac{\theta_3}{T}\right) + 3c_\varepsilon\left(\frac{\theta_4}{T}\right).$$

Рассчитываем частоты колебаний по формуле

$$\nu = C\bar{\nu} = 3\cdot 10^{10}\bar{\nu}\,\frac{1}{\text{с}}.$$

Получаем

$$\nu_1 = 1{,}272\cdot 10^{13};\quad \nu_2 = 0{,}300\cdot 10^{13};\quad \nu_3 = 1{,}863\cdot 10^{13};$$
$$\nu_4 = 0{,}663\cdot 10^{13}.$$

По формуле

$$\theta = 4{,}71\cdot 10^{-11}\,\nu,$$

где $4{,}7\cdot 10^{-11} = h/k$, определяем характеристические температуры, К:

$$\theta_1 = 598;\quad \theta_2 = 141;\quad \theta_3 = 877;\quad \theta_4 = 312.$$

Рассчитываем аргументы функции Эйнштейна и по табл. 5 определяем соответствующие значения колебательной теплоемкости:

$$\frac{\theta_1}{1000} = 0{,}598 \quad c_\varepsilon = 1{,}927;$$

$$\frac{\theta_2}{1000} = 0{,}141 \quad c_\varepsilon = 1{,}980;$$

$$\frac{\theta_3}{1000} = 0{,}877 \quad c_\varepsilon = 1{,}864;$$

$$\frac{\theta_4}{1000} = 0{,}312 \quad c_\varepsilon = 1{,}972.$$

Таким образом,

$$c_V^{\text{колеб}} = 1{,}927 + 2\cdot 1{,}980 + 3\cdot 1{,}864 + 3\cdot 1{,}972 = 17{,}39\,\frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}.$$

Суммарная изохорная теплоемкость $SiCl_4$

$$c_V = 3 + 3 + 17{,}39 = 23{,}39\,\frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}.$$

Изобарная теплоемкость

$$c_p = c_V + R = 26{,}39 + 2 = 25{,}39\,\frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}.$$

Экспериментальное значение изобарной теплоемкости $SiCl_4$ при 1000 К составляет 25,62 кал/моль·град.

Теория теплоемкости Дебая

Физически необоснованное предположение о наличии одной частоты колебаний у всех атомов твердого тела и несогласии в характере поведения теплоемкости вблизи абсолютного нуля привели к возникновению новой теории теплоемкости твердых тел — теории Дебая (1919 г.). По Дебаю различные атомы колеблются в твердом теле с разными частотами и из-за большого числа атомов спектр собственных частот можно считать практически непрерывным. Определение теплоемкости в этом случае сводится к нахождению энергии системы атомов, колеблющихся с разными частотами.

Согласно квантовой теории энергия, приходящаяся на одно колебание с частотой ν, равна:

$$\varepsilon(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Полная энергия кристалла

$$E = \sum_\nu \varepsilon(\nu) = \sum_\nu \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

где суммирование ведется по всем частотам колебаний кристаллической решетки. Поскольку по предположению Дебая спектр частот твердого тела считается непрерывным, содержащим все частоты от нулевой до некоторой максимальной частоты ν_m, суммирование можно заменить интегрированием

$$E = \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,dz,$$

где dz — число колебаний в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$. Если рассмотреть функцию распределения колебаний по частотам $f(\nu)$ (число колебаний в единичном интервале частот от ν до $\nu + d\nu$), то

$$dz = f(\nu)\,d\nu.$$

Таким образом, расчет энергии кристалла сводится к нахождению функции распределения колебаний по частотам, другими словами, к определению спектра колебаний кристаллической решетки, для чего рассмотрим колебания его атомов в пространстве волновых векторов (все расчеты ведем на единицу объема кристалла). Как известно,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

В пространстве волновых векторов каждое колебание с частотой ν изображается отдельной точкой. Число колебаний в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ в пространстве волновых векторов соответствует числу состояний в интервале значений волнового вектора от $\bar{\nu}$ до $\bar{\nu} + d\bar{\nu}$ и будет равно объему шарового слоя (рис. 12)

$$dz = 4\pi\bar{\nu}^2 d\bar{\nu}.$$

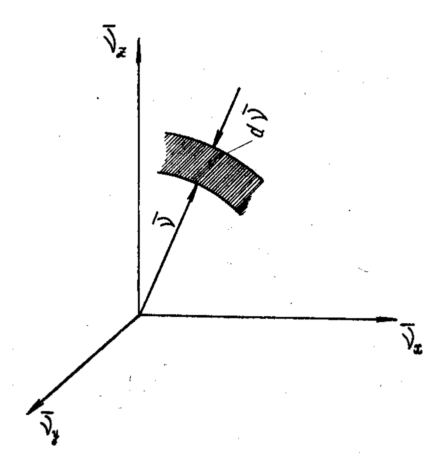


Рис. 12. Подсчет числа колебаний кристаллической решетки твердого тела

Поскольку

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{v}$$

и

$$d\bar{\nu} = \frac{1}{v}\, d\nu,$$

где v — скорость распространения колебаний, то число колебаний в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ равно:

$$dz = \frac{4\pi\nu^2 d\nu}{v^3}.$$

Так как каждый атом имеет три колебательных степени свободы, то полученное число надо утроить

$$dz = \frac{4\pi}{v^3}\, 3\nu^2 d\nu. \qquad (17)$$

Если кристаллическая решетка содержит N_0 атомов, то число колебательных степеней свободы равно $3N_0 - 6 \simeq 3N_0$, поскольку N_0 очень велико (для одного грамм-атома $N_0 \simeq 6\cdot 10^{23}$). Следовательно, полное число колебаний

$$\int_0^{\nu_m} dz = \int_0^{\nu_m} f(\nu)\, d\nu = 3N_0$$

или

$$\int_0^{\nu_m} \frac{4\pi}{v^3}\, 3\nu^2 d\nu = 3N_0.$$

Интегрируя, получаем

$$\frac{4\pi}{v^3}\cdot\frac{3}{3}\,\nu_m^3 = 3N_0,$$

откуда

$$\frac{4\pi}{v^3}\, 3 = \frac{9N_0}{\nu_m^3}.$$

Подставляем это выражение в уравнение (17):

$$dz = \frac{9N_0}{\nu_m^3}\,\nu^2 d\nu, \qquad (18)$$

откуда функция распределения колебаний по частотам

$$f(\nu) = \frac{9N_0}{\nu_m^3}\,\nu^2$$

выражается параболической зависимостью. Графически спектр колебаний кристаллической решетки по Дебаю имеет вид, изображенный на рис. 13; главный вклад в энергию вносят высокие частоты, т. е. энергичные кванты, а они возбуждаются только при высоких температурах.

Подставляя формулу для числа колебаний в единичном интервале частот (18) в выражение для энергии кристалла, будем иметь

$$E = \frac{9N_0}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\, d\nu.$$

Рис. 13. Спектр колебаний кристалла по Дебаю

Введем новую переменную $x = h\nu/kT$, а также обозначим $\theta_D = h\nu_m/k$. Величина θ_D называется дебаевской температурой. Тогда выражение для энергии кристалла (в расчете на 1 г·атом $N_0 k = R$) будет

$$E = \frac{9RT}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3}\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1}\, dx.$$

Часто его записывают в сокращенном виде

$$E = 3RTD\left(\frac{\theta_D}{T}\right),$$

где

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{3}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3}\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1}\, dx \qquad (19)$$

называют функцией Дебая.

Интеграл, входящий в функцию Дебая, аналитически вычислить нельзя. Исследуем его значение для двух предельных случаев.

Рассмотрим высокие температуры, когда аргумент x — малая величина. В этом случае в формуле для функции Дебая (19) e^x можно разложить в ряд по степеням x и ограничиться первыми двумя членами разложения:

$$e^x \simeq 1 + x.$$

Тогда знаменатель обращается в x и функция Дебая преобразуется к виду

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{3}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = \frac{3}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \left.\frac{x^3}{3}\right|_0^{\theta_D/T} = 1;$$

следовательно,

$$E = 3RT; \quad c_V = 3R,$$

т. е. совпадает с классическим приближением.

Рассмотрим теперь низкие температуры, когда аргумент x — большая величина. Разобьем участок интегрирования от 0 до θ_D/T на два интервала: от 0 до ∞ и от ∞ до θ_D/T

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{3}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \left[\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + \int_{\infty}^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}\right].$$

Первый интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Во втором интеграле, поскольку x велико, e^x тоже велико и можно пренебречь в знаменателе единицей

$$\frac{3}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \int_{\infty}^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \simeq \frac{3}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \int_{\infty}^{\theta_D/T} x^3 e^{-x} dx.$$

При возрастании x сомножитель e^{-x} уменьшается гораздо быстрее, чем возрастает x^3, поэтому при достаточно большом x подынтегральное выражение становится пренебрежимо

малым и этим интегралом вообще можно пренебречь. Итак, при низких температурах

$$E = 3RT \frac{3}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \frac{\pi^4}{15}$$

или

$$E = \frac{9\pi^4 R}{15\theta_D} T^4.$$

При этом теплоемкость

$$c_V = \frac{9\pi^4 R \cdot 4}{15\theta_D} T^3 = 464,5 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

пропорциональна третьей степени абсолютной температуры (закон T-кубов Дебая).

Сравнивая кривую теплоемкости, рассчитанную по теории Дебая, с опытной кривой, следует отметить очень хорошее совпадение их в области очень низких температур, при которых теория Эйнштейна давала существенное расхождение с экспериментом. Так же, как и теория Эйнштейна, теория теплоемкости Дебая хорошо совпадает с опытом при высоких температурах. Небольшое расхождение теории Дебая с экспериментом наблюдается в области средних температур, примерно от 0,1 θ_D до 0,5 θ_D (рис. 14). Из опыта также следует, что дебаевская температура θ_D меняется с температурой, однако это изменение обычно не превышает 10%.

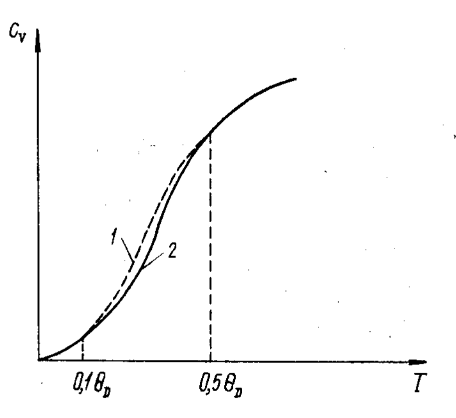


Рис. 14. Температурная зависимость теплоемкости кристалла:
1 — теория Дебая; 2 — эксперимент

Наличие температурной зависимости характеристической температуры и небольшое отклонение от экспериментальной температурной зависимости теплоемкости свидетельствуют о приближенном характере теории Дебая. Это в первую очередь обусловлено отличием действительного спектра колебаний кристаллической решетки от параболического, дебаевского (рис. 15).

Однако, поскольку для определения теплоемкости производится интегрирование функции распределения по частотам, это отличие сказывается очень мало на величине конечного результата.

Таким образом, в целом теория Дебая хорошо описывает температурную зависимость теплоемкости твердых тел. Необходимо отметить, что Дебай развил свою теорию для изотропных тел, поэтому она хорошо описывает теплоемкость кристаллов с кубической симметрией, но несправедлива для анизотропных кристаллов (цепочечных или слоистых), например для серы или графита.

Главное достижение теории Дебая состоит в том, что она правильно описывает ход кривой теплоемкости при низких температурах. Это абсолютно точно выполняется для кри-

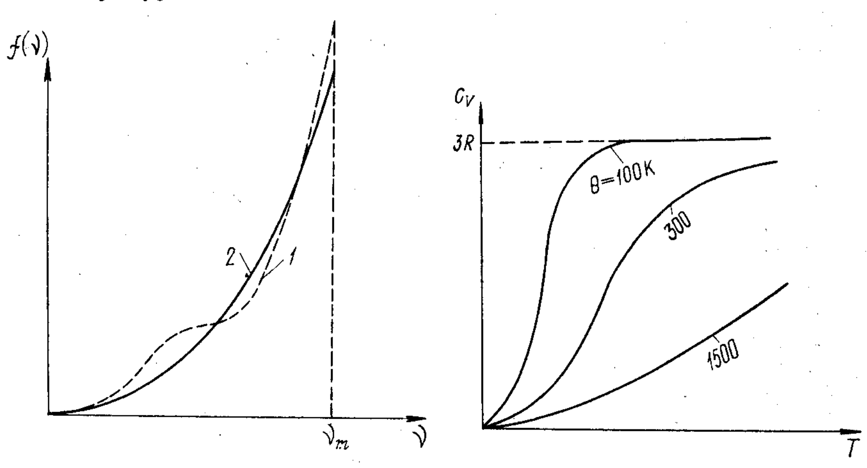


Рис. 15. Спектр колебаний кристаллической решетки алмаза:

1 — эксперимент; *2* — теория Дебая

Рис. 16. Зависимость характера изменения теплоемкости от характеристической температуры твердого тела

сталлов изоляторов и полупроводников. У металлов расхождение теории Дебая с опытом наблюдается еще и при температурах, меньших одного градуса по Кельвину, где становится существенным вклад электронной составляющей теплоемкости.

Следует отметить, что закон Дюлонга и Пти, являющийся предельным случаем и теории Эйнштейна, и теории Дебая, лучше всего выполняется для типичных металлов. Например, при комнатной температуре теплоемкость меди равна 5,9, серебра — 6,0 и золота — 6,1 кал/г·атом. Закон Дюлонга и Пти не соблюдается для кристаллов, имеющих существенную составляющую ковалентной связи. Так, в четвертой группе периодической системы по мере перехода химической связи от ковалентной к металлической теплоемкость при комнатной температуре меняется так: алмаз — 1,5; Si — 4,7; Ge — 5,3; Sn — 6,4 кал/г·атом·град. Мерой отклонения теплоемкости простого вещества от закона Дюлонга и Пти является

характеристическая температура. Чем меньше величина θ_D, тем быстрее (с ростом температуры) теплоемкость достигает классического значения $3R$. Соответственно высокое значение характеристической температуры указывает на существенное отклонение величины комнатной теплоемкости от классического предела $3R$ (рис. 16). Характеристические температуры некоторых элементов приводятся в табл. 6.

Таблица 6

Температуры плавления и характеристические температуры некоторых веществ в кристалллическом состоянии

Элементы	$T_{пл}$, K	θ_D, K	Элементы	$T_{пл}$, K	θ_D, K
Ag	1234	221	Mo	2888	377
Al	933	390	N_2	62,7	68
As	1090	275	Na	370,7	155
Au	1336,2	178	Nb	2741	260
B	2498	1362	Nd	1297	148
Ba	998	116	Ni	1726	345
Be	1557	1031	Np	910	163
Bi	544,5	116	O_2	54,7	89
Br_2	265,8	86	Os	3300	400
C (алмаз)	4100	1874	P (белый)	317	576
Ca	1112	230	Pb	600,6	87
Ce	1070	138	Pd	1825	275
Cd	594,2	221	Pt	2042	225
Cl_2	171,9	115	Pr	1208	138
Co	1765	386	Pu	913	176
Cr	2148	424	Rb	311,8	59
Cs	301,8	43	Re	3433	275
Cu	1356	310	Rh	2233	350
F_2	50	100	Ru	2553	415
Fe	1808	373	Sc	1812	476
Ga	302,8	240	Si	1700	689
Ge	1209	403	Sr	1045	148
Gd	1585	155	Sb	903,6	200
H_2	13,96	91	Sn (белое)	506	170
Hf	2495	213	Ta	3271	225
Hg	234,3	92	Th	2024	100
Ho	1734	161	Ti	1941	380
I_2	386,6	76	Tl	576	96
In	429,8	129	U	1404	300
Ir	2716	228	V	2178	390
K	336,6	100	W	3635	312
La	1193	135	Y	1775	214
Li	454	448	Zn	692,6	237
Mg	923	330	Zr	2123	250
Mn	1517	363			

Расчет теплоемкости твердых тел

Теплоемкость простых твердых кристаллических тел рассчитывается по теории Дебая. Для этого определяют значение аргумента θ_D/T и по таблице дебаевской теплоемкости

находят соответствующее значение c_V. Теплоемкость сложных кристаллических тел определяют по формуле Неймана — Коппа, согласно которой теплоемкость химического соединения равна сумме атомных теплоемкостей элементов

$$c_V = \sum_i c_{V,\,i} n_i.$$

В кристаллической решетке соединения атом колеблется с частотой ν', отличной от частоты колебаний в кристаллической решетке простого вещества ν. Соответственно в разных соединениях атом данного элемента имеет разные частоты. Поэтому в случае химического соединения характеристическую температуру элемента θ_D атомарного вещества надо пересчитать на значение θ_D' этого элемента в соединении по формуле Корефа

$$\theta_D' = \theta_D \sqrt{\frac{T_{пл}'}{T_{пл}}},$$

где $T_{пл}'$ и $T_{пл}$ — абсолютные температуры плавления соединения и элемента (хотя бы в обычных условиях и газообразного). Зная характеристическую температуру θ_D' и температуру T, при которой вычисляется теплоемкость, находят аргумент дебаевской функции θ_D'/T и по таблицам Дебая определяют теплоемкость c_V для каждого из сортов атомов, входящих в соединение (табл. 7).

Характеристические температуры многих элементов приводятся в справочниках. Если такие данные отсутствуют, характеристическую температуру элемента вычисляют по формуле Линдемана:

$$\theta_D = 135 \sqrt{\frac{T_{пл}}{A V_{пл}^{2/3}}},$$

где $T_{пл}$ — температура плавления; A — атомный вес; $V_{пл}$ — атомный объем при температуре плавления.

Атомный объем при температуре плавления рассчитывают, исходя из значения этой величины при комнатной температуре

$$V_{пл} = V_{298} + \alpha_V (T - 298),$$

где α_V — коэффициент теплового расширения.

При отсутствии данных по коэффициенту теплового расширения в формулу Линдемана подставляют атомный объем при комнатной температуре. Из-за малой величины коэффициента теплового расширения это, как правило, не вносит существенной ошибки в расчет характеристической темпера-

Таблица 7

Значения дебаевской теплоемкости

θ_D/T	c_V, кал/(моль·град)	θ_D/T	c_V, кал/(моль·град)	θ_D/T	c_V, кал/(моль·град)
0	5,96	3,2	3,74	7,8	0,880
0,1	5,96	3,3	3,65	8,0	0,831
0,2	5,95	3,4	3,55	8,2	0,791
0,3	5,94	3,5	3,45	8,4	0,751
0,4	5,92	3,6	3,36	8,6	0,713
0,5	5,89	3,7	3,27	8,8	0,675
0,6	5,86	3,8	3,18	9,0	0,637
0,7	5,82	3,9	3,09	9,2	0,599
0,8	5,78	4,0	3,00	9,4	0,561
0,9	5,74	4,1	2,91	9,6	0,524
1,0	5,68	4,2	2,83	9,8	0,487
1,1	5,62	4,3	2,75	10	0,451
1,2	5,55	4,4	2,67	11	0,343
1,3	5,49	4,5	2,59	12	0,267
1,4	5,42	4,6	2,51	13	0,210
1,5	5,35	4,7	2,43	14	0,168
1,6	5,27	4,8	2,35	15	0,137
1,7	5,19	4,9	2,27	16	0,113
1,8	5,10	5,0	2,20	17	0,094
1,9	5,01	5,2	2,06	18	0,079
2,0	4,92	5,4	1,94	19	0,067
2,1	4,83	5,6	1,82	20	0,058
2,2	4,74	5,8	1,70	21	0,0499
2,3	4,65	6,0	1,58	22	0,0433
2,4	4,55	6,2	1,48	23	0,0380
2,5	4,44	6,4	1,38	24	0,0335
2,6	4,34	6,6	1,30	25	0,0296
2,7	4,24	6,8	1,22	26	0,0262
2,8	4,14	7,0	1,138	27	0,0234
2,9	4,04	7,2	1,068	28	0,0211
3,0	3,945	7,4	1,001	29	0,0189
3,1	3,84	7,6	0,938	30	0,0172

туры. Если справочные данные по атомному объему отсутствуют, его можно рассчитать из плотности твердого тела

$$V_{298} = \frac{A}{\rho_{298}}.$$

При рассмотрении спектра колебаний кристаллической решетки было показано (стр. 52), что характеристическая частота твердого тела ν_m связана со скоростью распространения колебаний в кристаллической решетке. Из этой формулы следует, что

$$\nu_m = \sqrt[3]{\frac{3N_0}{4\pi}}\, v.$$

Скорость распространения упругих колебаний в кристаллической решетке совпадает со скоростью звука в твердом теле, поэтому характеристическая частота может быть рассчитана по скорости распространения звука v в рассматриваемом веществе. Если такие данные отсутствуют, то скорость распространения упругих колебаний можно вычислить из упругих констант кристалла.

Известно, что в простейшем случае упругая волна в твердом теле — это совокупность трех волн: продольной и двух поперечных

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v^3_{\text{прод}}} + \frac{2}{v^3_{\text{попер}}}.$$

В случае изотропных тел скорость распространения продольной волны

$$v_{\text{прод}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{\beta} + \frac{3}{4}G}{\rho}},$$

а поперечной волны

$$v_{\text{попер}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}.$$

В этих формулах ρ — плотность кристалла; β — коэффициент всестороннего сжатия; G — модуль сдвига.

Теоретическому расчету поддается теплоемкость при постоянном объеме c_V, для практических же расчетов необходимы данные по теплоемкости при постоянном давлении c_p. Применение точной термодинамической формулы для перехода от c_V к c_p

$$c_p = c_V + TV\frac{\alpha^2_V}{\beta} \tag{20}$$

требует знания коэффициента теплового расширения α_V и коэффициента сжимаемости β. Очень часто эти характеристики твердых тел неизвестны, вследствие чего переход от c_V к c_p осуществляют, используя полуэмпирические зависимости. Первая из этих зависимостей выводится из следующих соображений. По эмпирическому правилу Грюнайзена линейный коэффициент расширения твердого тела имеет ту же температурную зависимость, что и c_p, т. е.

$$\frac{\alpha_l}{c_p} = \varkappa_1, \tag{21}$$

где $\varkappa_1$ — некоторая постоянная величина.

Коэффициент теплового расширения (объемный) α_V связан с линейным коэффициентом расширения соотношением

$$\alpha_V = 3\alpha_l. \tag{22}$$

Нернст и Линдеман нашли, что

$$\frac{V}{\beta} = \frac{\varkappa_2}{T_{\text{пл}}}, \tag{23}$$

где $\varkappa_2$ — постоянная величина.

Подставляя выражения (21), (22) и (23) в формулу (20), получим уравнение Нернста — Линдемана для перехода от c_V к c_p через единственную характеристику вещества — температуру плавления:

$$c_p = c_V + 0{,}0214\frac{T}{T_{\text{пл}}}c_p^2. \tag{24}$$

Чаще всего уравнение Нернста — Линдемана решают методом последовательных приближений. Сначала подставляют в правую часть вместо c_p рассчитанное по теории Дебая значение c_V и вычисляют c_p' в первом приближении. Далее подставляют вместо c_p ее значение в первом приближении и вычисляют уточненное значение c_p'' (второе приближение). Расчет повторяют до тех пор, пока значение c_p, полученное из уравнения, не совпадает со значением из предыдущего приближения.

Формулу Нернста — Линдемана можно представить в виде квадратного уравнения типа

$$ax^2 + bx + c = 0,$$

где $a = 0{,}0214\ T/T_{\text{пл}}$; $b = -1$; $c = c_V$; $x = c_p$.

Из теории квадратных уравнений известно, что уравнение такого типа не имеет вещественных корней, если

$$b^2 - 4ac < 0, \text{ т. е. } b^2 < 4ac.$$

Для уравнения Нернста — Линдемана это условие принимает вид

$$\frac{1}{4\cdot 0{,}0214} < \frac{T}{T_{\text{пл}}}c_V$$

или

$$\frac{T}{T_{\text{пл}}}c_V > 11{,}68.$$

В этом случае не имеет смысла решать уравнение и методом последовательных приближений, так как ряд расходится.

Анализ полученного условия показывает, что пересчет изохорной теплоемкости на изобарную во всей области суще-

ствования твердой фазы, т. е. до температуры плавления, возможен только для одно- и двухатомных кристаллических веществ. В случае твердых многоатомных соединений область применимости формулы Нернста — Линдемана ограничена сверху предельной температурой, зависящей как от температуры плавления кристалла, так и от величины изохорной теплоемкости. Так как молярная теплоемкость соединения равна сумме атомных теплоемкостей, а предельное значение атомной теплоемкости твердого тела равно 6 кал/г·атом·град, то легко получить следующие температурные границы применимости формулы Нернста — Линдемана:

Вещество	Граница применимости
Одноатомное	$T_{пл}$
Двухатомное	$0{,}963\ T_{пл}$
Трехатомное	$0{,}643\ T_{пл}$
Четырехатомное	$0{,}483\ T_{пл}$

Если c_V получено для температуры, превышающей указанный для данного вещества предел, ее пересчет на c_p по формуле Нернста — Линдемана невозможен.

Магнус и Линдеман нашли, что

$$\frac{\alpha_V^2}{\beta} = \varkappa_3 \sqrt{T},$$

где $\varkappa_3$ — постоянная величина. Тогда

$$c_p = c_V + TV\varkappa_3 \sqrt{T}.$$

Объединяя постоянные величины в одну, получаем формулу Магнуса — Линдемана (или закон T в степени три вторых)

$$c_p = c_V + \alpha T^{3/2}.$$

Для того чтобы воспользоваться последней формулой для пересчета изохорной теплоемкости на изобарную, необходимо знать величину c_p данного вещества при какой-нибудь одной температуре. Обычно известно значение изобарной теплоемкости при 298 К (для многих веществ такие данные приводятся в [7]). Поскольку c_V при этой температуре легко рассчитать по теории Дебая, величину коэффициента α определяют из последней формулы.

При полном отсутствии данных об изобарной теплоемкости величину коэффициента α можно оценить следующим

образом. Поскольку при небольших температурах (например при 298 К) разность между c_V и c_p невелика, формулу Нернста — Линдемана в первом приближении можно записать так:

$$c_p = c_V + 0{,}0214 \frac{T}{T_{пл}} c_V^2.$$

С другой стороны, по формуле Магнуса — Линдемана

$$c_p = c_V + \alpha T^{3/2}.$$

Приравнивая правые части двух последних уравнений, получаем

$$\alpha = \frac{0{,}00124}{T_{пл}} c_{V,\,298}^2.$$

После того как определена величина коэффициента α, пересчет c_V на c_p по формуле Магнуса — Линдемана может быть произведен для любой температуры. Значения функции $T^{3/2}$ даются в табл. 8.

Таблица 8

Значения функции $T^{3/2}$
(к пересчету изохорной теплоемкости на изобарную по формуле Магнуса — Линдемана)

T	$T^{3/2}$	T	$T^{3/2}$
298	5 144,27	1700	70 093
300	5 196,15	1800	76 367
400	8 000,00	1900	82 819
500	11 180	2000	89 443
600	14 697	2100	96 234
700	18 520	2200	103 189
800	22 627	2300	110 304
900	27 000	2400	117 575
1000	31 623	2500	125 000
1100	36 483	2600	132 574
1200	41 569	2700	140 296
1300	46 872	2800	148 162
1400	52 383	2900	156 170
1500	58 095	3000	164 317
1600	64 000		

Для металлов разность между c_p и c_V ничтожна при низких температурах. При комнатной температуре эта разность составляет всего несколько процентов от величины теплоемкости. Однако ее непременно надо учитывать при более высоких температурах.

Полупроводниковые материалы (элементарные полупроводники и полупроводниковые соединения) характеризуются очень малым изменением объема с температурой, т. е. ничтожным значением коэффициента теплового расширения. Поэтому, как видно из табл. 9, для полупроводниковых веществ c_p практически не отличается от c_V.

Таблица 9

Теплоемкости полупроводниковых веществ

Теплоемкость, кал/моль·град	Алмаз	Si	GaAs	GaSb	InSb
c_V	1,44	4,792	5,50	5,78	5,90
c_p	1,46	4,796	5,52	5,80	5,91
$(c_p - c_V)$ эксперим.	0,02	0,004	0,02	0,02	0,01
$(c_p - c_V)$ по формуле (24)	—	0,087	0,13	0,22	0,28

Таким образом, при расчете теплоемкости полупроводниковых материалов нельзя пользоваться формулой Нернста — Линдемана. Для них можно либо вообще пренебречь разницей между c_p и c_V, либо пересчет c_V на c_p осуществлять по формуле Магнуса — Линдемана.

Последние теоретические исследования в области теплоемкости привели к выводу формулы для пересчета c_V на c_p, которая обеспечивает большую точность, чем уравнение Нернста — Линдемана, и позволяет рассчитывать c_p полупроводниковых соединений, для которых формула Нернста — Линдемана непригодна. Точное термодинамическое уравнение, связывающее c_V с c_p, можно представить в виде

$$c_p/c_V = 1 + TV\frac{(3\alpha_l)^2}{\beta c_V}.$$

С помощью уравнений динамики упругих сред показано, что

$$\frac{V3\alpha_l}{\beta c_V} = \frac{1}{a}.$$

Следовательно,

$$c_p/c_V = 1 + \frac{3\alpha_l T}{a},$$

где a — плотность упаковки атомов в кристаллической решетке, т. е. отношение объема решетки, не занятого атомами, к общему объему.

Тип решетки	Плотность упаковки a
Объемноцентрированная кубическая	0,68
Гранецентрированная кубическая	0,74
Гексагональная	0,74
Алмаза	0,34

Пример. Рассчитать теплоемкость интерметаллического соединения $CrSi_2$ при 1000 K по теории Дебая. Температуры плавления хрома, кремния и дисилицида хрома соответственно равны 2173, 1700 и 1773 K. Плотности хрома и кремния при комнатной температуре соответственно равны 2,33 и 7,0 г/см³, а молекулярные массы — 52,00 и 28,08 г.

По формуле Неймана — Коппа:

$$c_V(CrSi_2) = c_V(Cr) + 2c_V(Si).$$

Для расчета атомных теплоемкостей по теории Дебая необходимо знать характеристические температуры элементов. Рассчитаем их по формуле Линдемана, предварительно вычислив атомные объемы хрома и кремния:

$$V_{Cr} = \frac{52{,}00}{7{,}0} = 7{,}43 \text{ см}^3/\text{г·атом};$$

$$V_{Si} = \frac{28{,}08}{2{,}33} = 12{,}04 \text{ см}^3/\text{г·атом}.$$

Тогда

$$\theta_{Cr} = 135\sqrt{\frac{2173}{52\cdot 7{,}43^{2/3}}} = 437\text{ K};$$

$$\theta_{Si} = 135\sqrt{\frac{1700}{28{,}08\cdot 12{,}04^{2/3}}} = 457\text{ K}.$$

Пересчитаем эти значения на характеристические температуры элементов в соединении $CrSi_2$ по формуле Корефа:

$$\theta'_{Cr} = 437\sqrt{\frac{1773}{2173}} = 403\text{ K};$$

$$\theta'_{Si} = 457\sqrt{\frac{1773}{1700}} = 466\text{ K}.$$

Далее вычисляем аргументы функции Дебая и по таблице находим соответствующие значения дебаевской теплоемкости:

$$\frac{\theta'_{Cr}}{T} = \frac{403}{1000} = 0{,}403, \quad c_V = 5{,}115 \text{ кал/г·атом·град};$$

$$\frac{\theta'_{Si}}{T} = \frac{466}{1000} = 0{,}466, \quad c_V = 4{,}984 \text{ кал/г·атом·град}.$$

Таким образом, изохорная теплоемкость соединения $CrSi_2$

$$c_V = 5{,}92 + 2\cdot 5{,}90 = 17{,}72 \text{ кал/моль·град}.$$

Пересчитаем ее на изобарную теплоемкость по формуле Нернста — Линдемана

$$c_p = 17{,}72 + 0{,}0214 \frac{1000}{1773} c_p^2$$

или

$$0{,}01207\, c_p^2 - c_p + 17{,}72 = 0.$$

Решая полученное квадратное уравнение, находим, что $c_p = 25{,}679$ (корень уравнения 57,171 отбрасываем как не отвечающий физическому смыслу нашей задачи).

Можно произвести пересчет c_V на c_p методом последовательных приближений. Тогда получим (табл. 10) $c_p = 25{,}677$ (пересчет произведен на ЭВЦМ «Наири»). Однако точный пересчет без применения машинной техники отнимает много времени.

Таблица 10

Пересчет c_V на c_p для $CrSi_2$ по формуле Нернста — Линдемана методом последовательных приближений

Номер приближения	c_p, кал/моль·град	Номер приближения	c_p, кал/моль·град
1	21,5099	10	25,6330
2	23,3044	11	25,6505
3	24,2751	12	25,6614
4	24,8326	13	25,6681
5	25,1630	14	25,6723
6	25,3624	15	25,6749
7	25,4840	16	25,6765
8	25,5586	17	25,6775
9	25,6046	18	25,6775

Таким образом, расчетное значение $c_p = 25{,}68$ кал/моль × × град. Расхождение с экспериментальным значением (24,41 кал/моль·град) составляет 5,2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Еремин. Основы химической термодинамики. М., «Высшая школа», 1974.

2. М. Х. Карапетьянц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965.

3. Термодинамические свойства неорганических веществ под ред. А. П. Зефирова. Атомиздат, 1965.

4. Краткий справочник физико-химических величин под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. «Химия», 1972.

5. Р. Рид и Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. «Химия», 1971.

6. К. С. Краснов. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л., «Химия», 1968.

7. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические свойства органических и неорганических веществ. М., «Химия», 1970.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Замеченные опечатки

Стр.	Строка	Следует читать
9	1-я снизу	$\Delta H^0_{f,\,298}\left(SiCl_4^{газ}\right) = 112 + 4\cdot 29 - 4\cdot 97 = -160$ ккал/моль.
20	5-я снизу	$= -3,26$ кал/град.
21	6-я сверху	$\Delta c_p = -5,03 + 0,83\cdot 10^{-3}\,T + 1,71\cdot 10^5 T^{-2}$ кал/град.
37	8-я снизу	олова SnJ_4, если известны теплоемкости следующих жидких. . .

Зак. 74. Тир. 1500.